

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده: فیزیک و مهندسی هسته ای

گرایش: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه یابی فروالکتریک BiCoO_3

فاطمه نوروزی

استاتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۷

شماره:
تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم فاطمه نوروزی با شماره دانشجویی ۹۵۱۵۵۶۴ رشته فیزیک گرایش جامد تحت عنوان رشد و مشخصه یابی فروالکتریک BiCoO_3 که در تاریخ ۹۷/۱۱/۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☒ قبول (با درجه: <u>خیلی خوب</u>)	☐ مردود
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۳- استاد مشاور	-	-	-
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سیدعلی حسینی منصوری	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر سعید حسامی پیله رود	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تبصره: در صورتی که کسی می خواهد شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم بہ:

پدرم

کوہی استوار و حامی من در طول تمام زندگی

مادرم

سنگ صبری کہ الفبای زندگی بہ من آموخت

و ہمسر مہربانم

کہ با صبر و شکیلی در تمام راہ ہماراہ و شتیبا نم بود.

شکر و قدردانی

پس ایندمنان که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از سیج محبتی دین نکرده و در تمام مراحل زندگیم مرا

قوت قلب بود.

تقدیر و شکر ویژه فراوان از زحمات اساتید کرامت و محترم راهنما، جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر

مرتضی ایزدی فرد که از ابتدای راه و در طی انجام این پژوهش، بارها بنیانی های خود مراد مکارش این اثریاری نمودند.

همچنین از جناب آقای مهندس عسکری و جناب آقای مهندس شهیدی، مسئولین محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فزیک

دانشگاه صنعتی شاهرود که بی منت مراد این راه همراهی کردند، کمال شکر را دارم. در پایان از پدر و مادر عزیزم به خاطر همه ی

تلاشهای محبت آمیزی که در دوران مختلف زندگی ام انجام داده اند و به سر عزیزم که در تمام طول تحصیل همراه و به کام من

بوده است شکر می کنم.

تعهد نامه

اینجانب فاطمه نوروزی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی فروالکتریک BiCoO_3 با راهنمایی آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه بیج نوع مدرک یا امتیازی در ه بیج جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهيزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این پایان نامه ابتدا اکسید بیسموت کبالت (BiCoO_3) به روش گرما آبی تهیه و در دماهای مختلف بازپخت گردید. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی، خواص اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی و همچنین خواص دی الکتریکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ها تشکیل فاز مکعبی اکسید بیسموت کبالت را در دمای بازپخت 700°C تایید کرد. بررسی مورفولوژی نمونه ها نشان داد که تغییر دمای بازپخت باعث تغییر در شکل و اندازه ذرات می شود. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد گاف نواری آن ها در محدوده $1/75 - 1/88 \text{ eV}$ تغییر می کند. آزمایش اثر هال در دمای اتاق نشان داد که نمونه اکسید بیسموت کبالت تهیه شده نیم رسانای نوع p می باشد. بررسی حلقه های پسماند مغناطیسی نمونه ها نشان داد که رفتار مغناطیسی نمونه ها فرومغناطیس ضعیف و پارامغناطیس می باشد. همچنین بررسی خواص دی الکتریک نمونه ها نشان داد که با افزایش فرکانس ثابت دی الکتریک کاهش می یابد.

کلمات کلیدی: اکسید بیسموت کبالت، گرما آبی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص مغناطیسی، خواص دی الکتریکی.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

- ۱- نوروزی فاطمه ، قاضی محمد ابراهیم، ایزدی فرد مرتضی، (۱۳۹۷)، "مطالعه خواص ساختاری و نوری اکسید بیسموت کبالت به روش گرماآبی" بیست و ششمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۳و۴ بهمن ماه، دانشگاه بین المللی امام خمینی(قزوین).

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه و مفاهیم اولیه.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ ساختار پروسکایت.....	۲
۳-۱ اکسید بیسموت کبالت.....	۳
۴-۱ دسته بندی مواد مغناطیسی.....	۴
۱-۴-۱ فرومغناطیس ها.....	۵
۲-۴-۱ پاد فرومغناطیس ها.....	۵
۳-۴-۱ فری مغناطیس ها.....	۵
۴-۴-۱ دیا مغناطیس ها	۶
۵-۴-۱ پارامغناطیس ها.....	۶
۶-۴-۱ حلقه پسماند مغناطیسی	۶
۵-۱ مواد مغناطیسی سخت و نرم.....	۷
۶-۱ فروالکترونیک.....	۸
۷-۱ مواد چند فروئی	۹
۸-۱ انواع چند فروئی ها.....	۱۰
فصل دوم: مروری بر مقالات.....	۱۳
۱-۲ بررسی خواص فیزیکی اکسید بیسموت کبالت.....	۱۴
فصل سوم: دستگاه ها و روش سنتز.....	۲۷
۱-۳ مقدمه.....	۲۸
۲-۳ روش های سنتز اکسید بیسموت کبالت.....	۲۸

۳-۳	دستگاه ها و روش سنتز.....	۲۸
۳-۳-۱	روش گرماآبی.....	۲۸
۳-۳-۲	سانتریفیوژ.....	۳۰
۳-۴	روش های مشخصه یابی نمونه ها.....	۳۱
۳-۴-۱	میکروسکوپ الکترونی و روبشی گسیل میدانی (FESEM).....	۳۱
۳-۴-۲	پراش پرتو ایکس (XRD).....	۳۲
۳-۴-۳	طیف نگاری فرابنفش-مرئی (UV-Vis).....	۳۶
۳-۴-۳-۱	ضریب جذب.....	۳۷
۳-۴-۳-۲	گاف نواری.....	۳۷
۳-۴-۳-۳	اثر حبس کوانتومی.....	۳۸
۳-۴-۳-۴	ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لبه های نواری.....	۳۸
۳-۴-۴	دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM).....	۳۹
۳-۴-۵	طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX).....	۴۰
۳-۴-۶	دستگاه کندوپاش.....	۴۲
۳-۴-۷	دستگاه LCR متر.....	۴۳
۴	فصل چهارم: سنتز نمونه ها، نتایج و بحث.....	۴۵
۴-۱	مقدمه.....	۴۶
۴-۲	روش سنتز نمونه ها.....	۴۶
۴-۲-۱	مواد اولیه.....	۴۶
۴-۲-۲	تهیه چسب پلی وینیل الکل (PVA).....	۴۷
۴-۲-۳	تهیه پودر BiCoO_3 به روش گرماآبی.....	۴۸
۴-۳	بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده BiCoO_3	۵۱

۵۱	 ۱-۳-۴ بررسی خواص ساختاری
۵۹	 ۲-۳-۴ بررسی مورفولوژی نمونه ها
۶۲	 ۳-۳-۴ طیف EDX نمونه ها
۶۳	 ۴-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف جذب و عبور اپتیکی
۶۹	 ۵-۳-۴ بررسی خواص الکتریکی
۷۰	 ۸-۳-۴ بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها
۷۱	 ۹-۳-۴ اندازه گیری خواص دی الکتریکی
۷۳	 ۴-۴ نتیجه گیری
۷۴	 ۵-۴ پیشنهادات
۷۵	 مراجع

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ مقادیر گاف نواری گزارش شده برای ترکیب BiMO_3 ۲۴
- جدول ۱-۴ نام و مشخصات مواد استفاده شده برای سنتز نمونه ها به روش گرمایی ۴۷
- جدول ۲-۴ مشخصات نمونه های اکسید بیسموت کبالت مطالعه شده ۵۰
- جدول ۳-۴ نتایج حاصل از تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه های S_1 و S_2 ۵۷
- جدول ۴-۴ نتایج حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس با روش ویلیام سون-هال ۵۹
- جدول ۵-۴ درصد وزنی عناصر موجود در نمونه های S_1 و S_2 ۶۳
- جدول ۶-۴ مقادیر گاف نواری برای نمونه های S_1 و S_2 ۶۸
- جدول ۷-۴ پارمترهای الکتریکی نمونه بازپخت شده در 700°C (S_1) ۶۹

فهرست اشکال و نمودارها

- شکل ۱-۱: آرایش اتمی ساختار پروسکایت..... ۳
- شکل ۲-۱: ساختار بلوری اکسید بیسموت کبالت..... ۴
- شکل ۳-۱: انواع مواد مغناطیسی و نظم گشتاوری آن ها..... ۴
- شکل ۴-۱: هم راستا شدن بردارهای مغناطیسی در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی..... ۵
- شکل ۵-۱: جهات گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پارامغناطیس قبل و بعد از قرار گرفتن آن در یک میدان مغناطیسی خارجی..... ۶
- شکل ۶-۱: طرح واره ای از حلقه پسماند مغناطیسی..... ۷
- شکل ۷-۱: مقایسه حلقه پسماند برای مواد مغناطیسی نرم و سخت..... ۸
- شکل ۸-۱: نظم فروالکتریک در دو میدان پاد موازی..... ۹
- شکل ۹-۱: حلقه پسماند فروالکتریک..... ۹
- شکل ۱۰-۱: طرح واره ای از رابطه بین چندفروئی و مغناطو الکتریک..... ۱۰
- شکل ۱-۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوروبان های BiCoO_3 در دمای اتاق..... ۱۴
- شکل ۲-۲ طیف EDX نانوروبان های BiCoO_3 ۱۵
- شکل ۳-۲ تصویر SEM نانوروبان های BiCoO_3 (الف) در مقیاس $10\ \mu\text{m}$ (ب) در مقیاس $20\ \mu\text{m}$ ۱۵
- شکل ۴-۲ حلقه های پسماند M-H برای نانوروبان های BiCoO_3 در دمای اتاق..... ۱۶
- شکل ۵-۲: تصویر XRD نانوساختار BiCoO_3 ۱۷
- شکل ۶-۲: تصاویر SEM نمونه BiCoO_3 با بزرگ نمایی های مختلف..... ۱۷
- شکل ۷-۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های BiCoO_3 در دمای اتاق..... ۱۸

- شکل ۲-۸: تصاویر SEM نانو گل های BiCoO_3 (الف) در مقیاس $20\mu\text{m}$ (ب) در مقیاس $50\mu\text{m}$ ۱۹
- شکل ۲-۹: (الف) طرح واره مدار اندازه گیری I-V نمونه های BiCoO_3 (ب) منحنی جریان ولتاژ نمونه های BiCoO_3 (ج) منحنی جریان ولتاژ در مقیاس لگاریتمی..... ۱۹
- شکل ۲-۱۰: الگوهای پراش ایکس BiCoO_3 و $\text{Ni}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ در دمای اتاق..... ۲۰
- شکل ۲-۱۱: تصاویر SEM (الف) BiCoO_3 و (ب) $\text{Ni}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ ۲۱
- شکل ۲-۱۲: طیف های EDX (الف) نمونه های BiCoO_3 و (ب) نمونه های $\text{Ni}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ ۲۱
- شکل ۲-۱۳: الگوهای پراش ایکس لایه های $\text{BCI}(300\text{nm})$, $\text{BCII}(60\text{nm})$, $\text{BCIII}(40\text{nm})$ (الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده در دمای 500°C (ج) نمونه بازپخت شده در 700°C ۲۲
- شکل ۲-۱۴: مقایسه حلقه های پسماند مغناطیسی (M-H) در دماهای پایین برای لایه های بازپخت شده در 700°C با ضخامت های مختلف..... ۲۳
- شکل ۲-۱۵: وابستگی دمایی مغناطش اشباع (M_s) و باقی مانده (M_r) برای لایه های BC-700..... ۲۳
- شکل ۲-۱۶: نمودار $2-h\nu$ ($\alpha h\nu$) برای محاسبه گاف نواری Co_3O_4 و هم چنین طیف جذب (شکل ضمیمه)..... ۲۵
- شکل ۲-۱۷: $2-h\nu$ ($\alpha h\nu$) برای محاسبه گاف نواری Bi_2O_3 ۲۵
- شکل ۳-۱: تصاویر (الف) راکتور (ب) کوره مورد استفاده در این پایان نامه..... ۳۰
- شکل ۳-۲: سانتریفیوژ مدل PIT320 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۱
- شکل ۳-۳: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی استفاده شده در پایان نامه (ب) طرح وار ای از اجزا اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۲
- شکل ۳-۴: یک طرح واره از نحوه پراش پرتو ایکس از صفحات بلوری..... ۳۳

- شکل ۳-۵: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۳۴
- شکل ۳-۶: الف) نمایی از دستگاه اسپکترومتر مدل Shimadzu UV-1800 مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ب) قرار گرفتن نمونه های مرجع و شاهد..... ۳۶
- شکل ۳-۷: دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۰
- شکل ۳-۸: دستگاه SEM مدل VEGA/TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX..... ۴۱
- شکل ۳-۹: دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۲
- شکل ۳-۱۰: نمایی از دستگاه LCR متر مدل HIOKI IM ۳۵۳۶ مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۳
- فصل چهارم: سنتز نمونه ها، نتایج و بحث..... ۴۳
- شکل ۴-۱: الگوی XRD نمونه بدون بازپخت (R_1)..... ۵۲
- شکل ۴-۲: الگوی XRD نمونه بدون بازپخت شده در 300°C (R_2)..... ۵۲
- شکل ۴-۳: الگوی XRD نمونه R_3 ۵۳
- شکل ۴-۴: الگوی XRD نمونه R_4 ۵۳
- شکل ۴-۵: الگوهای XRD نمونه های R_5 (خشک سازی شده در خلا بدون بازپخت)، نمونه R_6 (بازپخت شده در دمای 300°C) و نمونه R_7 (پودری که در هوا خشک شده)..... ۵۴
- شکل ۴-۶: الگوهای XRD نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C (P_1) و 600°C (P_2)..... ۵۴
- شکل ۴-۷: الگوی XRD نمونه بدون بازپخت شده در 700°C (S_1)..... ۵۵
- شکل ۴-۸: الگوی XRD نمونه بدون بازپخت شده در 800°C (S_2)..... ۵۵
- شکل ۴-۹: نمودارهای $\beta\text{Cos}\theta-4\text{Sin}\theta$ برای نمونه های S_1 و S_2 ۵۸
- شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM نمونه S_1 در مقیاس های الف و ب) 200nm (ج) $1\mu\text{m}$ ۶۰

- شکل ۴-۱۱: تصاویر FESEM نمونه S₂ در مقیاس های الف و ب (۲۰۰ nm ج) ۱ μm ۶۱
- شکل ۴-۱۲: نمودار EDX نمونه اکسید بیسموت کبالت بازپخت شده در دماهای ۷۰۰ °C (S₁) و ۸۰۰ °C (S₂) ۶۲
- شکل ۴-۱۳: منحنی عبور نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C (P₂) ۶۴
- شکل ۴-۱۴: منحنی جذب نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C (P₂) ۶۴
- شکل ۴-۱۵: منحنی های عبور نمونه های بازپخت شده در ۷۰۰ °C (S₁) و ۸۰۰ °C (S₂) ۶۵
- شکل ۴-۱۶: منحنی های جذب نمونه های بازپخت شده در ۷۰۰ °C (S₁) و ۸۰۰ °C (S₂) ۶۶
- شکل ۴-۱۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه بازپخت شده در ۶۰۰ °C (P₂) ۶۷
- شکل ۴-۱۸: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های بازپخت شده در ۷۰۰ °C (S₁) و ۸۰۰ °C (S₂) .. ۶۸
- شکل ۴-۱۹: الف) تصویر چسب pva ب) قالب قرص ج) قرص د) دستگاه پرس ۶۹
- شکل ۴-۲۰: منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه های بازپخت شده در ۷۰۰ °C (S₁) و ۸۰۰ °C (S₂) ۷۰
- شکل ۴-۲۱: منحنی ثابت دی الکتریک نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C (نمونه S₁) ۷۲

فصل اول:

مقدمه و مفاهیم اولیه

۱-۱ مقدمه

پیشرفت در الکترونیک و توسعه دستگاه‌های نسل جدید، استفاده از مواد هوشمند با خواص چند منظوره را در برداشته است. یکی از موادی که برای کاربردهای چند منظوره استفاده می‌شوند، مواد چند فروئی^۱ هستند. علاقه به استفاده از این مواد در طی سال‌های اخیر به شدت افزایش یافته است. این امر به خصوص در مورد مواد چند فروئی مغناطوالکتریکی^۲ که خاصیت مغناطیسی و الکتریکی آن‌ها اساساً به هم مرتبط است بیشتر مورد توجه بوده است [۱-۲].

مواد چند فروئی موادی هستند که به طور همزمان دارای دو یا چند نظم فروئی مانند نظم فرومغناطیس^۳، نظم فرو الکتریک^۴ و نظم فرو الاستیک^۵ می‌باشند. در دسته‌ای از این مواد با استفاده از میدان الکتریکی می‌توان نظم فرومغناطیسی و با استفاده از میدان مغناطیسی می‌توان نظم فروالکتریک را تغییر داد. اگر چه چنین سیستم‌هایی به طور طبیعی نادر هستند اما با توجه به برنامه‌های کاربردی گسترده پیش رو مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در طی سال‌های اخیر استفاده از مواد فروالکتریکی به مرحله تجاری سازی رسیده است و در تعداد زیادی از محصولات مانند حافظه‌های غیر فرار^۶، اجزای الکترونیکی ریزموج^۷، حسگرهای میدان مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳-۴].

۱-۲ ساختار پروسکایت

اخیراً ساختارهای پروسکایتی^۸ به دلیل نشان دادن خواصی مانند، (آنتی) فرومغناطیس، (آنتی) فروالکتریک، و پیزو الکتریک^۹ توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به طور کلی ترکیبات پروسکایت

^۱Multiferroic

^۲Magnetoelectric

^۳Ferromagnetic

^۴Ferroelectric

^۵Ferroelastic

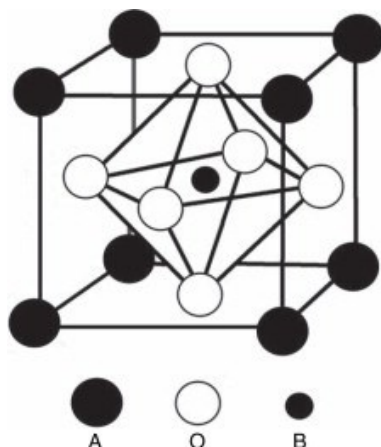
^۶Non-volatile memory

^۷Electronic microwave

^۸Perovskite

^۹Piezoelectric

دارای فرمول شیمیایی ABX_3 هستند، که در آن A و B نشان دهنده کاتیون ها هستند و X یک آنیون است که به هر دو متصل می شود. در پروسکایت ها کاتیون A خیلی بزرگتر از کاتیون B است. همانطور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است پروسکایت ها ساختار بلوری مکعبی دارند. کاتیون های A عهده دار خواص (آنتی) فروالکتریکی و کاتیون های B ، عهده دار خواص (آنتی) فرومغناطیس می باشند [۵].



شکل ۱-۱: آرایش اتمی ساختار پروسکایت [۶].

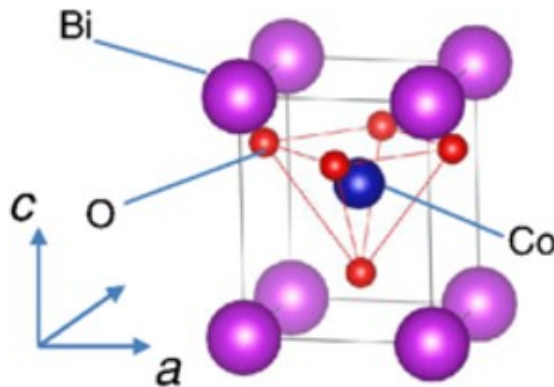
۳-۱ اکسید بیسموت کبالت

در مطالعه مواد چند فروئی، تمرکز ویژه ای در اکسیدهای با ساختار پروسکایت بر پایه بیسموت وجود دارد، زیرا این ترکیبات معمولا نظم فروالکتریک و نظم مغناطیسی را در دمای اتاق نشان می دهند. از جمله این ترکیبات، $BiCoO_3$ می باشد که یک اکسید دارای ساختار پروسکایتی با یک خاصیت فروالکتریکی عالی است. آرایش اتمی این ترکیب در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۷]. ساختارهای بلوری گزارش شده برای این ترکیب عبارت از چهارگوشی^۱ و مکعبی^۲ می باشند که تشکیل آن ها وابسته به نوع سنتز و شرایط مختلف آزمایشگاهی است. ثابت های شبکه اکسید بیسموت کبالت برای ساختار چهارگوشی با گروه فضایی $p4mm$ برابر $(a =) 3/72 \text{ \AA}$ و $(c =) 4/72 \text{ \AA}$ و برای ساختار مکعبی برابر با $10 / 11 \text{ \AA}$ ($a=c$) می باشد.

^۱Tetragonal

^۲Cubic

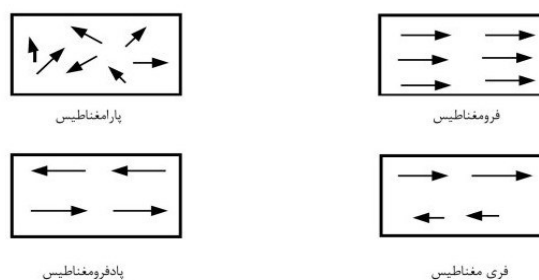
این ماده هم چنین یک پادفرومغناطیس عایق از نوع C با دمای نیل^۱ در حدود ۴۷۰K است [۸-۹].



شکل ۱-۲: ساختار بلوری اکسید بیسموت کبالت [۱۰].

۴-۱ دسته‌بندی مواد مغناطیسی

کلیه موادی که با اعمال میدان مغناطیسی، مغناطیس می‌شوند، مواد مغناطیسی نامیده می‌شوند. این مواد بر اساس چگونگی پاسخ به یک میدان مغناطیسی خارجی به پارامغناطیس^۲، فرومغناطیس، پاد فرومغناطیس^۳، دیامغناطیس^۴ و فری مغناطیس^۵ تقسیم‌بندی می‌شوند. طرح واره ای از نظم گشتاورهای مغناطیسی در چهار دسته اصلی مواد مغناطیسی در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: انواع مواد مغناطیسی و نظم گشتاوری آنها.

^۱Neel

^۲Paramagnetism

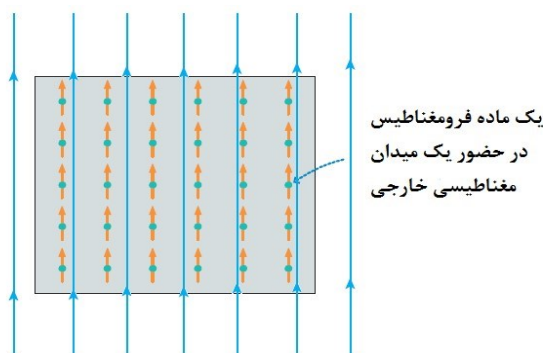
^۳Antiferromagnetic

^۴Diamagnetism

^۵Ferrimagnetic

۱-۴-۱ فرومغناطیس‌ها

بعضی از مواد دارای گشتاور مغناطیسی دائمی در غیاب میدان خارجی هستند و مغناطش خیلی بزرگ و دائمی از خود نشان می‌دهند، این مواد فرومغناطیس نامیده می‌شوند. این مواد با اعمال یک میدان مغناطیسی کوچک به شدت مغناطیسی شده و با حذف میدان مغناطیسی مغناطش خود را به طور کامل از دست نمی‌دهند. در این مواد گشتاورهای مغناطیسی مجاور از نظر اندازه برابر هستند و تمایل دارند که با یکدیگر هم جهت شوند.



۱-۴: هم راست شدن بردارهای مغناطیسی در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی.

۱-۴-۲ پاد فرومغناطیس‌ها

در این مواد بردارهای گشتاورهای مغناطیسی مجاور، هم اندازه ولی در خلاف جهت یکدیگر هستند، بنابراین یکدیگر را خنثی می‌کنند. در صورتیکه چنین ماده‌ای در میدان مغناطیسی قرار گیرد، گشتاورهای هم جهت با میدان تقویت می‌شوند و ماده خاصیت مغناطیسی ضعیفی از خود نشان خواهد داد.

۱-۴-۳ فری مغناطیس‌ها

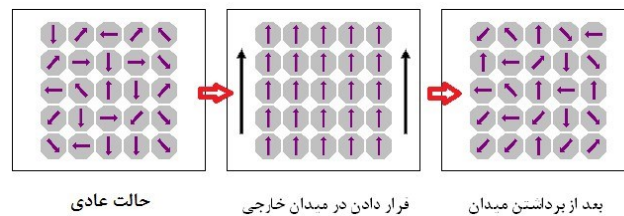
در این مواد جهت بردارهای گشتاورهای مغناطیسی مجاور عکس یکدیگر است ولی اندازه آنها برابر نیست. رفتار این مواد مشابه با مواد فرو مغناطیس است. گروهی از آهنرباهای دائم که به نام فریت شناخته می‌شوند از این دسته هستند.

۴-۴-۱ دیا مغناطیسی ها

موادی هستند که مولکول ها، اتم ها و یا یون های آنها به گونه ای رفتار می کنند که گشتاور مغناطیسی خالص آنها صفر است. اگر میدان مغناطیسی خارجی به این مواد اعمال شود، اتم های آن دارای گشتاور مغناطیسی القایی می شوند و جهت این گشتاور مغناطیسی خلاف جهت میدان اعمالی است. این دسته از مواد اگر در میدان مغناطیسی قرار گیرند، مغناطش منفی از خود نشان می دهند.

۵-۴-۱ پارا مغناطیسی ها

در این مواد، برخلاف مواد دیا مغناطیسی در مولکول ها، اتم ها و یا یون ها گشتاور مغناطیسی کوچکی وجود دارد. ولی این گشتاورها با جهات اتفاقی توزیع شده و یکدیگر را خنثی می کنند و مغناطش خالص برابر صفر می شود. اگر این دسته از مواد در یک میدان مغناطیسی قرار گیرند، تعدادی از گشتاورها در جهت میدان می چرخند و هم راستا می شوند. البته با حذف میدان مجدداً جهت گشتاورها به صورت اولیه برخواهد گشت (شکل ۵-۱). بعضی از فلزات قلیایی و یا برخی از فلزات واسطه مانند کروم، تیتانیوم، تنگستن و پلاتین دارای خاصیت پارا مغناطیسی هستند [۱۱-۱۲].



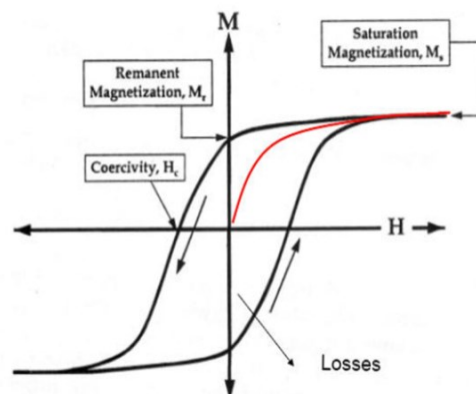
شکل ۵-۱: جهات گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پارامغناطیس قبل و بعد از قرار گرفتن آن در یک

میدان مغناطیسی خارجی [۱۳].

۶-۴-۱ حلقه پسماند مغناطیسی

وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش آن به طور سریع افزایش می یابد. با افزایش مقدار میدان اعمالی، شیب افزایش مغناطش کاهش می یابد، این کاهش شیب ادامه

یافته تا این که مغناطش به مقدار اشباع خود برسد که به آن مغناطش اشباع^۱ (M_s) گفته می شود. تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی در هنگام کاهش میدان، از رفتار قبلی خود تبعیت نمی کند، بلکه به خاطر ناهمسانگردی مغناطیسی در محیط مقداری انرژی را در خود ذخیره می کنند. بنابراین وقتی میدان اعمالی صفر شود، مغناطش در ماده صفر نشده و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند^۲ یا باقی مانده (M_r) گفته می شود. با کاهش بیشتر شدت میدان به سمت مقادیر منفی، خاصیت مغناطیسی القا شده به تدریج کاهش می یابد و با رسیدن شدت میدان به یک مقدار منفی، خواص مغناطیسی ماده کاملاً از بین می رود. این میدان مغناطیس زدا (H_c) به نیروی ضد پسماند^۳ و یا وادارندگی مغناطیسی معروف است. با کاهش بیشتر شدت میدان، القای مغناطیسی منفی می شود و در نهایت به مقادیر اشباع منفی خود، می تواند برسد. افزایش مجدد شدت میدان به سمت مقادیر مثبت، حلقه پسماند را مطابق شکل ۶-۱ کامل می کند.



شکل ۶-۱: طرح واره ای از حلقه پسماند مغناطیسی [۱۴].

۵-۱ مواد مغناطیسی سخت و نرم

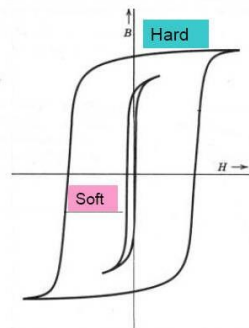
مواد مغناطیسی با توجه به رفتار آن ها در میدان مغناطیسی به دو دسته مواد مغناطیسی سخت و نرم تقسیم می شوند. مواد سخت موادی هستند که به سختی مغناطیسی می شوند، یعنی برای ایجاد مغناطش

^۱Saturation magnetization

^۲Retentivity magnetization

^۳Coercive field

در آن‌ها نیاز به اعمال میدان مغناطیسی قوی است. این مواد خاصیت مغناطیسی خود را به سختی از دست می‌دهند. همچنین در مواد سخت برای تغییر جهت میدان مغناطش ماده نیز به میدان اعمالی بالایی نیاز است. این مواد برای کاربردهایی که نیاز به خاصیت مغناطیسی دائمی وجود دارد، کاربرد دارند. از این‌رو مواد مغناطیس سخت برای ساخت آهن‌رباهای دائمی مورد استفاده قرار می‌گیرند که در ساخت وسایلی نظیر بلندگوها، موتورهای الکتریکی، حسگرها کاربرد دارد. متقابلاً در مواد مغناطیسی نرم نیاز است که ماده به راحتی مغناطیسی شود و به راحتی نیز خاصیت مغناطیسی خود را از دست بدهد، و به راحتی بتوان جهت مغناطش را تغییر داد. این مواد برای کاربردهای غیردائمی یا مواردی که جهت میدان باید مدام تغییر کند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. ژنراتورها، موتورها، مبدل‌ها، آهن‌رباهای الکتریکی و چرثقیل‌ها از جمله کاربردهای مغناطیس‌های نرم است. به طور کلی در هر دو کاربرد نرم و سخت، نیاز است که مغناطش اشباع در بیشترین مقدار خود قرار داشته باشد. شکل ۱-۷ تفاوت بین حلقه پسماند مغناطیسی برای مواد مغناطیسی نرم و سخت نشان می‌دهد.



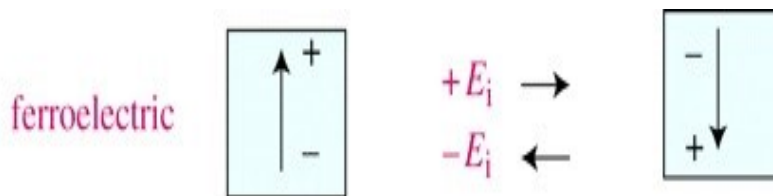
شکل ۱-۷: مقایسه حلقه پسماند برای مواد مغناطیسی نرم و سخت [۱۵].

۱-۶ فروالکتریک

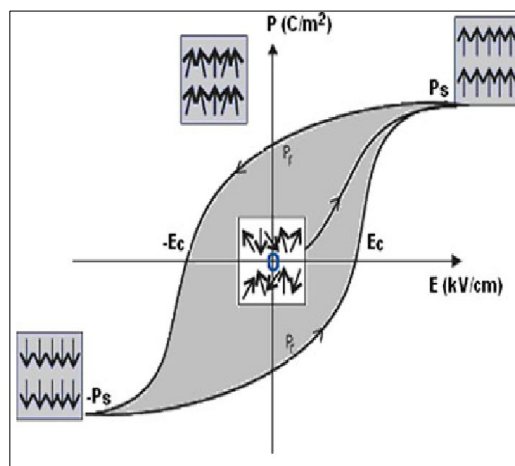
مواد فروالکتریک موادی هستند که با اعمال یک میدان الکتریکی دچار تغییر در قطبش خود به خودی (P) می‌شوند. این خاصیت در زیر محدوده دمای خاصی رخ می‌دهد. این دما که به آن دمای بحرانی اطلاق می‌گردد، معمولاً به عنوان دمای کوری^۱ یا دمای انتقال فازی از آن یاد می‌شوند در بالای این

^۱Curie temperature

دما مواد یک رفتار الکتریکی معمولی را از خود نشان می دهند. این قطبش با اعمال یک میدان پادموازی معکوس می شود (شکل ۸-۱). این مواد از لحاظ تکنولوژیکی بسیار مهم هستند. از این رو کاربرد گسترده-ای در ساخت قطعاتی نظیر حافظه های تصادفی در دسترس و حسگرها دارند [۱۶]. برای این دسته از مواد نیز یک منحنی پسماند تعریف می شود که در شکل (۹-۱) نمایش داده شده است.



شکل ۸-۱: نظم فروالکتریک در دومیدان پاد موازی.



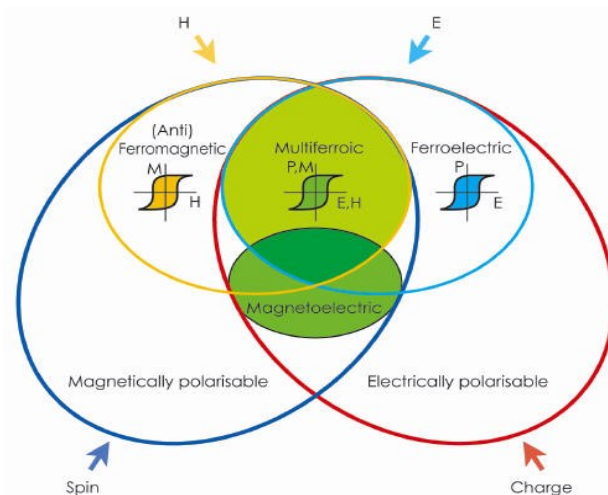
شکل ۹-۱: حلقه پسماند مواد فروالکتریک [۱۷].

۷-۱ مواد چند فروئی

اصطلاح چندفروئی برای اولین بار توسط اسمیت^۱ در سال ۱۹۹۴ مورد استفاده قرار گرفت. چند فروئی ها به موادی اطلاق می شوند که در یک فاز بیش از یک نظم فریک را نشان می دهند. در میان این خواص حضور همزمان نظم فروالکتریک و فرومغناطیس بسیار مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر حضور همزمان این دو خاصیت، ایجاد یک جفت شدگی قوی بین این دو نظم فروئی بسیار پراهمیت

^۱H. Schmid

است. در مواد چند فروئی، اثرات متقابل جفت‌شدگی و نظم مختلف پارامترها می‌توانند سبب ایجاد ویژگی‌هایی نظیر اثر مغناطو الکتریک شود. این اثر شامل تمام موادی است که در آن‌ها دو یا چند نظم فروئی به طور همزمان وجود دارد. امروزه چند فروئی بودن بیشتر به ترکیب فروالکتریسته و مغناطیس (فرو مغناطیس، پاد فرومغناطیس) اشاره دارد. در میان جفت‌شدگی‌های مختلف در مواد چندفروئی نقش جفت‌شدگی مغناطو الکتریک، که به وابستگی و تولید یک قطبش الکتریکی با اعمال یک میدان مغناطیسی و یا تولید مغناطش به وسیله یک میدان الکتریکی خارجی اشاره دارد، از دیگر جفت‌شدگی‌ها، پررنگ‌تر می‌باشد، هر چند که لزوماً همه مغناطو الکتریک‌ها چند فروئی نیستند و بالعکس. در شکل ۱-۱۰ طرح‌واره‌ای از رابطه بین چند فروئی و مغناطو الکتریک نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۰: طرح‌واره‌ای از رابطه بین چند فروئی و مغناطو الکتریک [۱۴].

۸-۱ انواع چند فروئی‌ها

به طور عمده دو گروه از چند فروئی‌ها مهم هستند. گروه اول که اصطلاحاً نوع I نامیده می‌شوند، شامل آن موادی است که منشأ فرو الکتریسته و مغناطیس در آنها متفاوت و مستقل است، هر چند کمی جفت‌شدگی بین آن‌ها وجود دارد. در این نمونه‌ها فروالکتریسته نسبت به مغناطیس در دماهای بالاتری ظاهر می‌شود و قطبش خود به خودی اغلب نسبتاً بزرگ است. (از مرتبه $10^{-10} \frac{\mu C}{cm^2}$ تا 10^{-1}).

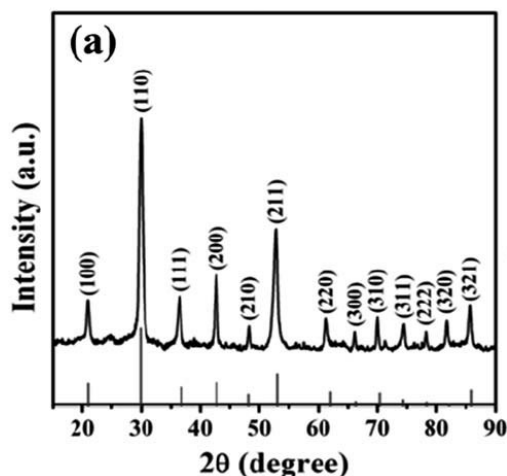
گروه دوم که اصطلاحاً چندفروئی های نوع II نامیده می شوند، موادی هستند که در آن ها خاصیت مغناطیسی باعث بروز خاصیت فروالکتریسته می شود که این نشانه ی جفت شدگی قوی بین مغناطیس و فروالکتریسته است. با این حال قطبش در این مواد معمولاً خیلی کوچک است (از مرتبه $10^{-\frac{\mu C}{cm^2}}$) [۱۸-۱۹].

فصل دوم:

مروری بر مقالات

۱-۲ بررسی خواص فیزیکی اکسید بیسموت کبالت

در سال ۲۰۱۴ سان^۱ و همکاران نانو روبان های اکسید بیسموت کبالت (BiCoO_3) را به روش گرما آبی^۲ تهیه کردند [۲۰]. برای تهیه نمونه ها ابتدا نیترات بیسموت ۵ آبه ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و کلرید کبالت ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) در ۴۰ ml آب مقطر حل شدند سپس ۰/۵ گرم PVA^۳ به محلول اضافه شد و برای ۲ ساعت به طور کامل هم خورد. ۴ گرم NaOH نیز به این محلول اضافه شد و برای نیم ساعت هم خورد. سپس در ادامه این محلول به یک ظرف اتوکلاو ۵۰ ml انتقال داده شد و در دمای 120°C برای ۱۸۰ ساعت حرارت داده شد. پودر بدست آمده با آب مقطر و اتانول شسته شد و در دمای 60°C در طول یک شب خشک شد. در شکل ۱-۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)^۴ نمونه ها نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه ها نشان گر تشکیل فاز چهارگوشی با گروه فضایی P4mm و عدم تشکیل فاز ناخالصی است.



شکل ۱-۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوروبان های BiCoO_3 در دمای اتاق [۲۰].

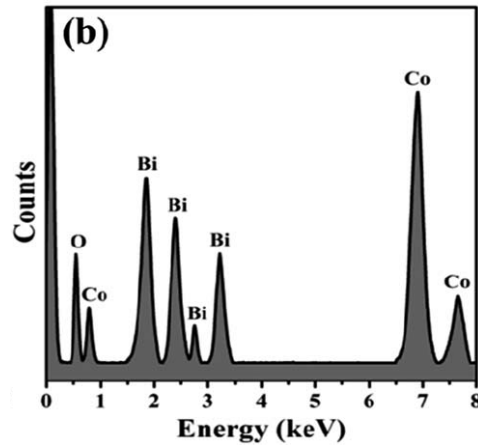
^۱Bai sun

^۲Hydrothermal

^۳Polyvinylpyrrolidone

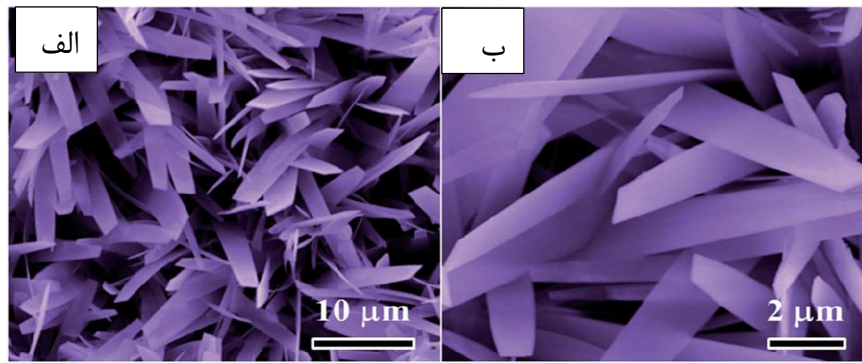
^۴X-ray Diffraction

در شکل ۲-۲ طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)^۱ نانوروبان های BiCoO_3 نشان داده شده است. داده های EDX تایید کننده حضور عناصر Bi, Co, O بدون هرگونه ناخالصی دیگر است.



شکل ۲-۲: طیف EDX نانوروبان های BiCoO_3 [۲۰].

در شکل ۳-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲ ثبت شده از سطح نانوروبان های BiCoO_3 را نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان دادند که نمونه های تهیه شده از نانوروبان های یکنواخت تشکیل شده اند (شکل الف). تصویر SEM با وضوح بالاتر در شکل ۳-۲ ب) نشان داده شده است.

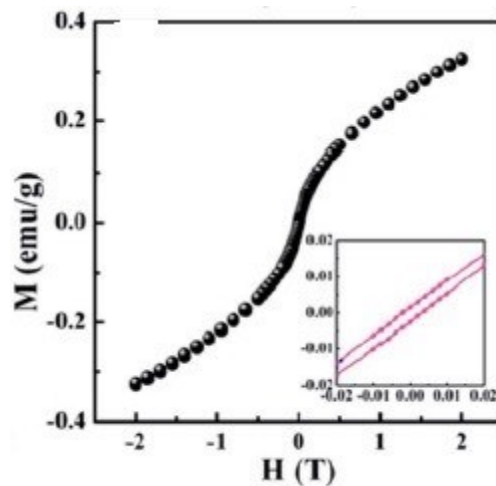


شکل ۳-۲: تصویر SEM نانوروبان های BiCoO_3 (الف) در مقیاس $10 \mu\text{m}$ (ب) در مقیاس $2 \mu\text{m}$ [۲۰].

^۱Energy-dispersive X-ray spectroscopy

^۲Scanning Electron Microscope

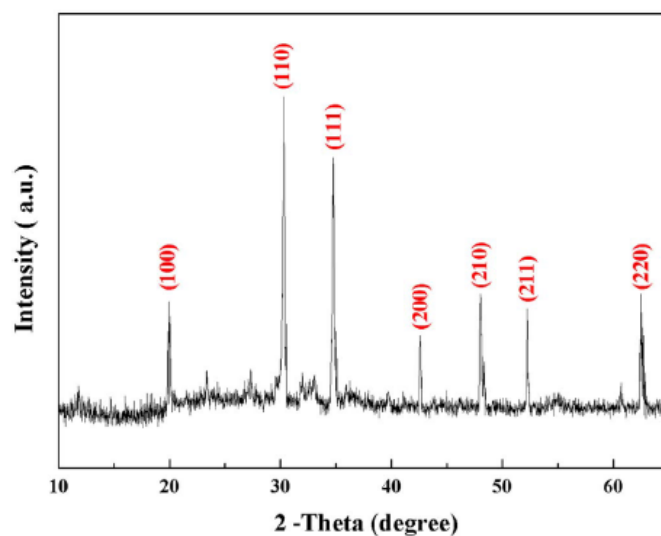
در شکل ۲-۴ حلقه های پسماند مغناطیسی (M-H) نانوروبن های BiCoO_3 در دمای اتاق نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که نانوروبن های BiCoO_3 بلوری دارای خاصیت فرومغناطیس ضعیف با وادارندگی در حدود ۳۰ Oe در دمای اتاق هستند.



شکل ۲-۴: حلقه های پسماند M-H برای نانوروبن های BiCoO_3 در دمای اتاق [۲۰].

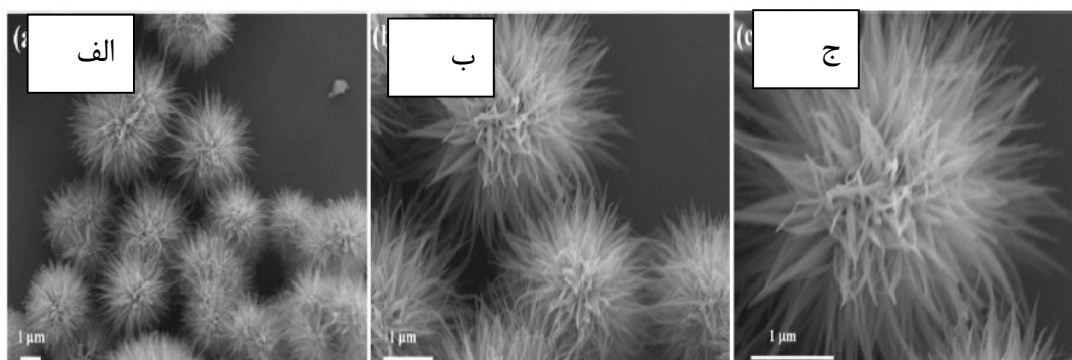
در سال ۲۰۱۷ ژاو^۱ و همکارانش پودر BiCoO_3 را به روش گرما آبی سنتز کردند [۲۱]. در این روش ۱ mmol از $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق حل شد. سپس ۱ mmol از $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۲ mmol از $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ به این محلول اضافه شد و برای ۳۰ دقیقه هم خورد. پس از آن ۶ گرم NaOH به آن اضافه شد و برای ۳۰ دقیقه هم خورد. در ادامه محلول حاصل به یک ظرف اتوکلاو ۵۰ ml انتقال داده شد و در دمای 160°C به مدت ۱۲ ساعت حرارت داده شد. سرانجام پودر بدست آماده با آب مقطر و اتانول شسته شد و در 60°C در خلا خشک سازی انجام گرفت و سپس در 300°C به مدت ۳ ساعت به منظور حذف ناخالصی ها بازپخت شد. شکل ۲-۵ تصویر XRD نمونه پودری BiCoO_3 را نشان می دهد. نتیجه ی این بررسی نشان دهنده تشکیل فاز چهارگوشی پروسکایتی BiCoO_3 با گروه فضایی P4mm می باشد.

^۱Shuoqing zhao



شکل ۲-۵: تصویر XRD نانو ساختار BiCoO_3 [۲۱].

تصاویر SEM نمونه ها در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. این تصاویر نشان دهنده رشد ذرات BiCoO_3 به صورت کره های خاردار (شبهه جوجه تیغی) کوچک و نسبتاً یکنواختی است که هر یک از تعداد زیادی نانو سیم های نازک با طول حدود $1\mu\text{m}$ تشکیل شده اند.

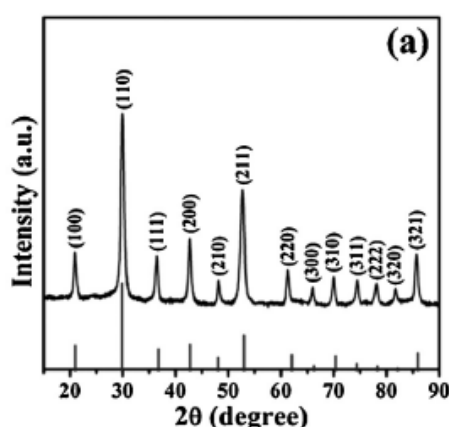


شکل ۲-۶: تصاویر SEM نمونه BiCoO_3 با بزرگنمایی های مختلف [۲۱].

در سال ۲۰۱۴ چن^۱ و همکاران به بررسی تغییر مقاومت نانو گل های چند فروئی BiCoO_3 پرداختند [۲۲]. در این کار نانو گل های BiCoO_3 توسط فرآیند گرما آبی تهیه شدند. برای تهیه نمونه

^۱Peng chen

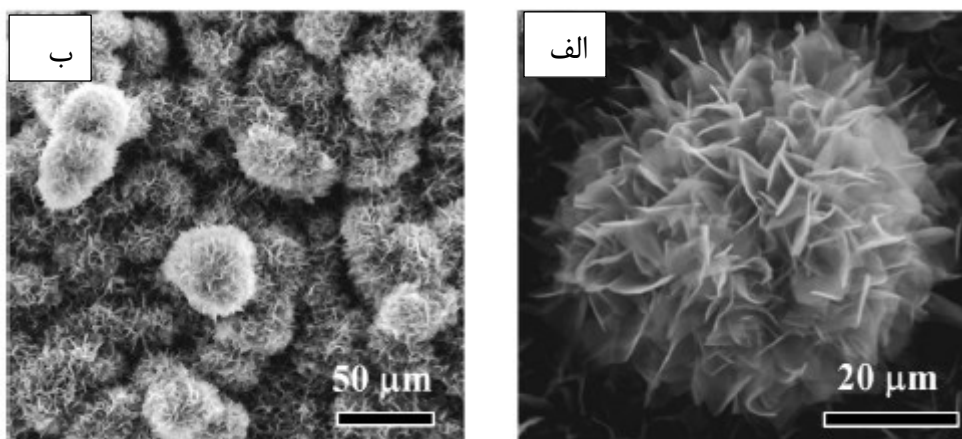
ها در ابتدا 0.025 مول از $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و 0.025 مول از $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. سپس 0.25 گرم CTAB^۱ به محلول اضافه شد. بعد از اینکه این محلول به مدت ۲ ساعت هم خورد ۲ گرم NaOH به محلول اضافه شد و برای ۳۰ دقیقه دیگر هم خورد. در نهایت محلول به یک اتوکلاو ۵۰ ml انتقال داده شد و در دمای 180°C به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. بعد از اینکه اتوکلاو در دمای اتاق خنک شد، پودر بدست آمده با آب مقطر و اتانول شسته شد و در دمای 60°C در طول یک شب خشک شد. شکل ۲-۷ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های BiCoO_3 سنتز شده را در دمای اتاق نشان می دهد. نتیجه این بررسی نشان داد که فاز چهارگوشی BiCoO_3 با ثابت های شبکه $a=3/744^\circ\text{A}$ و $c=4/744^\circ\text{A}$ و گروه فضایی P4mm تشکیل شده است. هم چنین نمودار XRD نشان می دهد که هیچ فاز ناخالصی در نمونه های سنتز شده وجود ندارد.



شکل ۲-۷: الگوی پراش ایکس نمونه های BiCoO_3 در دمای اتاق [۲۲].

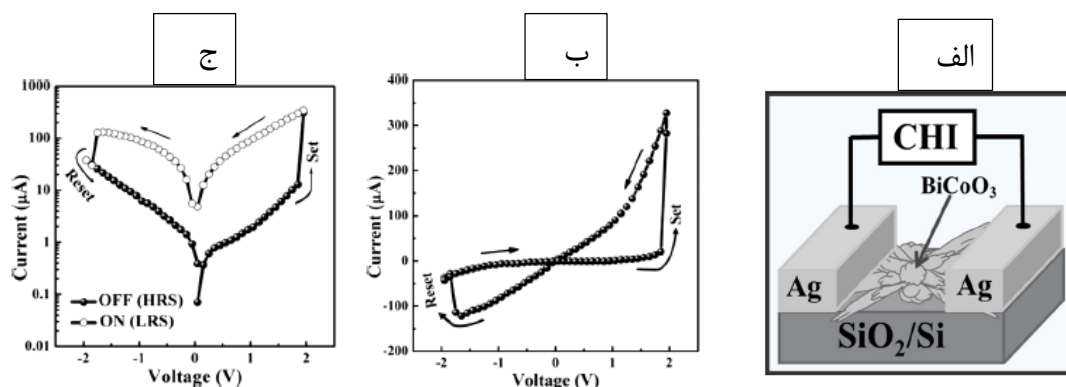
شکل ۲-۸ تصاویر SEM نمونه های BiCoO_3 را نشان می دهد. این تصاویر نشان می دهند که ساختار نمونه ها به شکل نانوجل های یکنواخت رشد کرده اند (شکل الف). بررسی تصاویر SEM با وضوح بالاتر (شکل ب) که نشان می دهد اندازه نانوجل های BiCoO_3 در حدود ۵۰ میکرومتر است.

^۱ Cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide



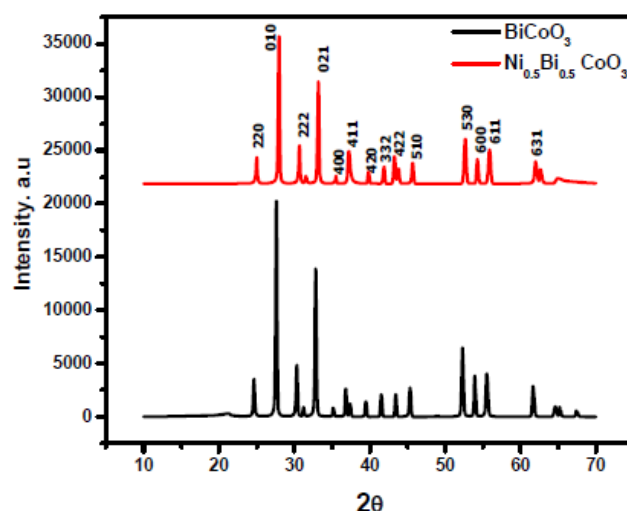
شکل ۲-۸: تصاویر SEM نانو گل های BiCoO_3 (الف) در مقیاس $20\ \mu\text{m}$ (ب) در مقیاس $50\ \mu\text{m}$ [۲۲].

شکل ۲-۹ الف طرح واره ای از مداری را نشان می دهد که برای اندازه گیری منحنی جریان ولتاژ نمونه های BiCoO_3 استفاده شده است. هم چنین از Ag به عنوان الکترود استفاده شده است. در شکل ۲-۹ ب منحنی جریان-ولتاژ نمونه های BiCoO_3 نشان داده شده است. رفتار نامتقارن منحنی جریان ولتاژ نشان می دهد که سد شاتکی در پیوندگاه BiCoO_3 و Ag تشکیل شده است. و هم چنین این رفتار می تواند ناشی از اثر تغییر مقاومت دو قطبی ناشی از بارهای به دام افتاده و آزاد شده در لایه شبه شاتکی باشد. شکل ۲-۹ ج منحنی جریان - ولتاژ را در مقیاس لگاریتمی نشان می دهد که اثر تغییر مقاومت را به خوبی نشان می دهد.



شکل ۲-۹: (الف) طرح واره مدار اندازه گیری منحنی I-V نمونه های BiCoO_3 (ب) منحنی جریان-ولتاژ نمونه های BiCoO_3 (ج) منحنی جریان - ولتاژ در مقیاس لگاریتمی [۲۲].

گروه رامچاندران^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی اثر آلیش نیکل بر اکسید بیسموت کبالت سنتز شده به روش حالت جامد^۲ پرداختند [۲۳]. الگوی های پراش پرتو ایکس BiCoO_3 و $\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ $\text{Ni}_{0.5}$ که در دمای اتاق ثبت شده اند در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است. الگوهای XRD نشان دهنده حضور یک ساختار مکعبی بس بلوری تک فاز برای نمونه های سنتز شده است (مطابق با کارت استاندارد JCDD:00-049-1760). نمونه های آماده شده دارای گروه فضایی $197I23$ و ثابت شبکه $10/21 \text{ \AA}$ بودند. الگوی XRD نمونه ها هم چنین نشان می دهد که در نمونه های سنتز شده هیچ فاز ناخالصی آشکاری وجود ندارد. جایگزینی بیسموت با نیکل موجب تغییر زوایای پراش به سمت زوایای بالاتر 2θ شده است. این تغییر نشان می دهد که به دلیل کوچک بودن شعاع یونی Ni از Bi یک انقباض شبکه ای اتفاق افتاده است.

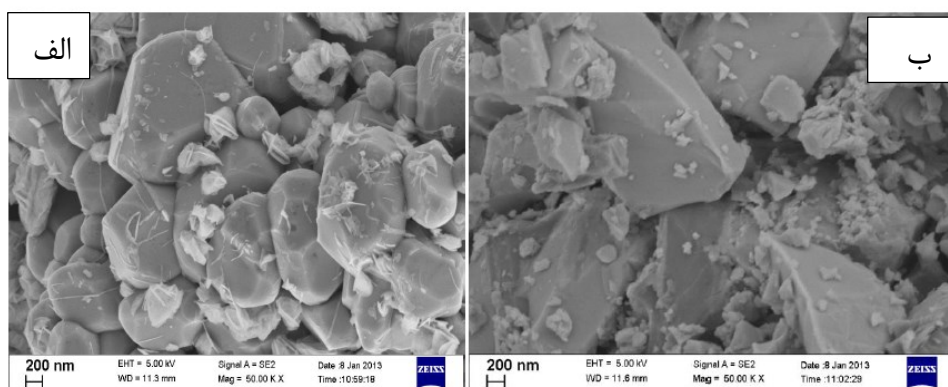


شکل ۲-۱۰: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های BiCoO_3 و $\text{Ni}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ در دمای اتاق [۲۳].

تصاویر SEM نمونه ها نشان داد که ذرات تشکیل دهنده نمونه ها دارای ابعاد میکرومتری هستند. (شکل ۲-۱۱-الف و ب).

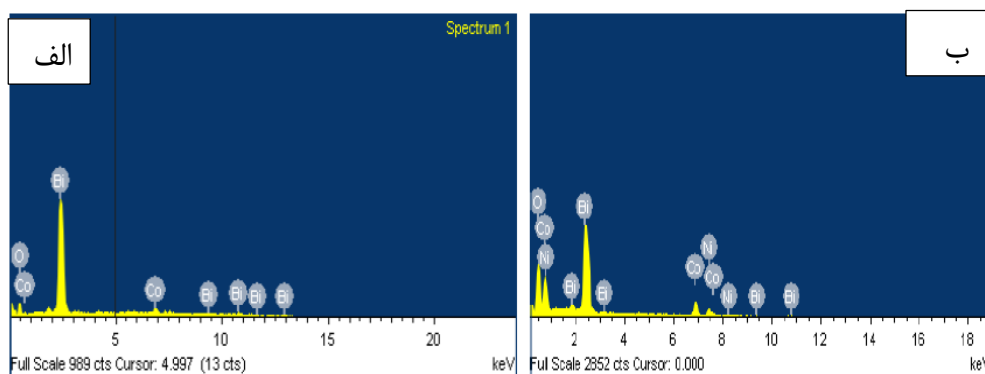
^۱T.Ramachandran

^۲Solid state



شکل ۱۱-۲: تصاویر SEM الف) BiCoO_3 و ب) $\text{Ni}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ [۲۳].

طیف های EDX نمونه ها نیز حضور عناصر تشکیل دهنده BiCoO_3 را نشان داد (شکل ۱۲-۲ الف و ب).



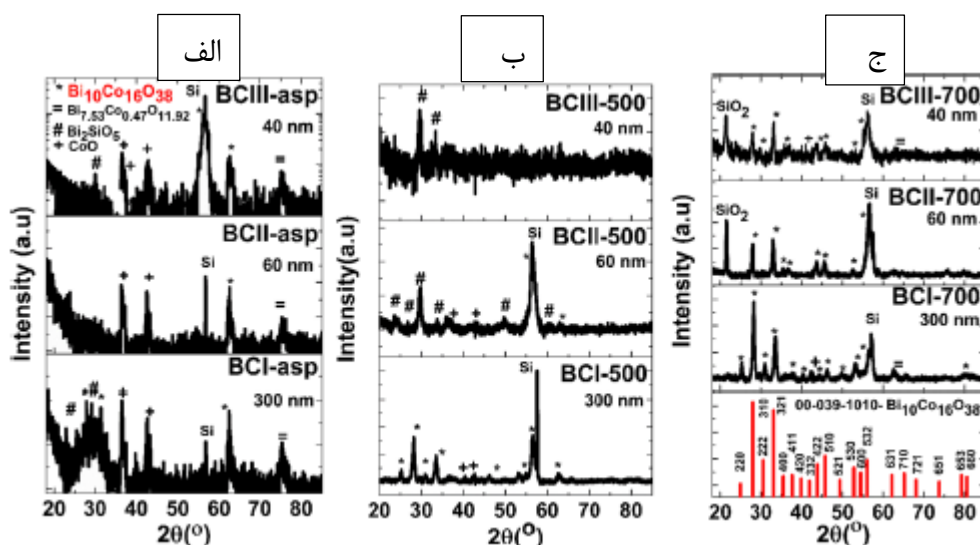
کل ۱۲-۲: طیف های EDX الف) نمونه های BiCoO_3 و ب) نمونه های $\text{Ni}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{CoO}_3$ [۲۳].

در سال ۲۰۱۷ راسی^۱ و همکاران به بررسی اثر ضخامت بر خواص ساختاری لایه های نازک $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{38}$ غنی شده از کبالت به روش کندوپاش^۲ پرداختند [۲۴]. لایه ها در سه ضخامت ۴۰ nm، ۶۰ nm و ۳۰۰ nm بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ °C و ۷۰۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها تشکیل فاز غالب CoO به همراه فازهای Bi_2SiO_5 و $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{38}$ را نشان داد (شکل ۱۳-۲). همانگونه که در شکل ۱۳-۲ الف دیده میشود برای ضخامت های مختلف لایه های بدون بازپخت (BCI-300nm, BCII-60nm, BCIII-40nm)

^۱U.P.Mohammed Rasi

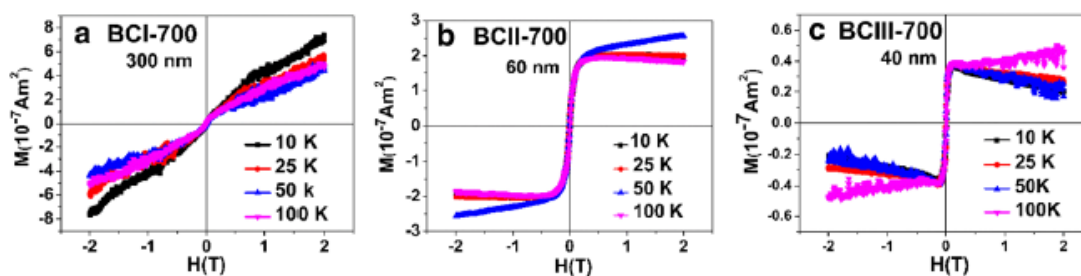
^۲Sputtering

ساختار بلوری دارای فاز اصلی CoO است. داده های اشعه ایکس برای نمونه هایی که در دماهای 500°C و 700°C بازپخت شدند (BC-500 و BC-700) در شکل های ۲-۱۳-ب و ج ارائه شده است. شکل ۲-۱۳-ب تشکیل فاز $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{38}$ همراه با فاز ثانویه CoO را نشان می دهد. سیر تکاملی لایه های اکسید بیسموت کبالت باز پخت شده در 700°C درجه سانتی گراد در شکل ۲-۱۳-ج نشان داده شده است. لازم به ذکر است که همه لایه های اکسید بیسموت کبالت بازپخت شده در دمای 700°C دارای فاز مکعبی خالص $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{38}$ غنی شده از کبالت است. پارامترهای شبکه بدست آمده از الگوی پراش ایکس برای لایه های نازک BCI-700, BCII-700, BCIII-700، به ترتیب برابر $10/133^{\circ}\text{A}$ و $10/041^{\circ}\text{A}$ و $10/141^{\circ}\text{A}$ با گروه فضایی $I23$ می باشند. با کاهش در ضخامت لایه ها، افزایش جزئی در پارامترهای شبکه مشاهده می شود که ممکن است به کرنش بین لایه ها مربوط باشد.



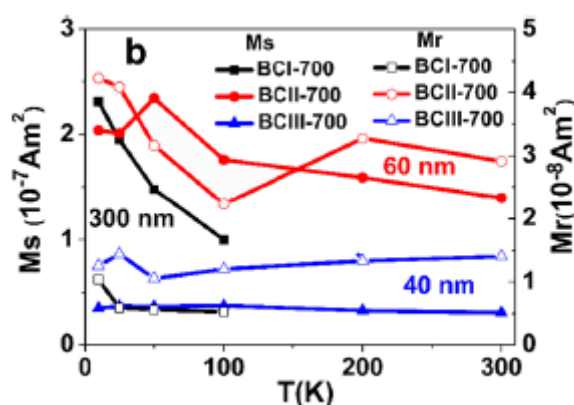
شکل ۲-۱۳: الگوهای پراش ایکس لایه های (الف) BCI(300nm), BCII(60nm), BCIII(40nm) بدون بازپخت (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C (ج) نمونه های بازپخت شده در 700°C [۲۴].

برای بررسی رفتار مغناطیسی در دماهای پایین حلقه های پسماند نمونه ها اندازه گیری شدند که نتایج آن در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۴: مقایسه حلقه های پسماند مغناطیسی (M-H) در دماهای پایین برای لایه های بازیخت شده در 700°C با ضخامت های مختلف [۲۴].

وابستگی دمایی مغناطش اشباع (M_s) و باقی مانده (M_r) برای لایه های BC-700 در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است. حداکثر مغناطش اشباع و باقی مانده برای نمونه BCII-700 در مقایسه با لایه های BCI-700 و BCIII-700 نشان می دهد که مقدار مغناطش اشباع برای لایه های با ضخامت 60 nm در مقایسه با لایه های با ضخامت 40 nm و 300 nm بزرگتر است.



شکل ۲-۱۵: وابستگی دمایی مغناطش اشباع (M_s) و باقی مانده (M_r) برای لایه های BC-700 [۲۴].

در سال ۲۰۱۰ ام سی لئود^۱ و همکاران نمونه های BiMO_3 ($M=\text{Sc, Cr, Fe, Mn, Co, Ni}$) را به روش فشار بالا^۲ و دما بالا^۳ سنتز کردند [۲۵]. نمونه ها در کپسول های طلا تحت فشار 6 GPa تحت دماهای

^۱J.A.Mcleod

^۲High-pressure

^۳High-temperature

مختلف در یک دستگاه فشار بالا قرار داده شدند. پس از حرارت دادن، نمونه ها در دمای اتاق سرد شدند و فشار به آرامی آزاد شد. از جمله ی این ترکیبات نمونه BiCoO_3 در دمای 1483K تحت فشار 6GPa به مدت ۱ ساعت به روش ذکر شده سنتز شد. مقادیر گاف نواری برای ترکیب BiMO_3 در جدول ۱-۲ گزارش شده است که گاف نواری مربوط به نمونه BiCoO_3 ، در اینجا $1/7\text{eV}$ می باشد [۲۵].

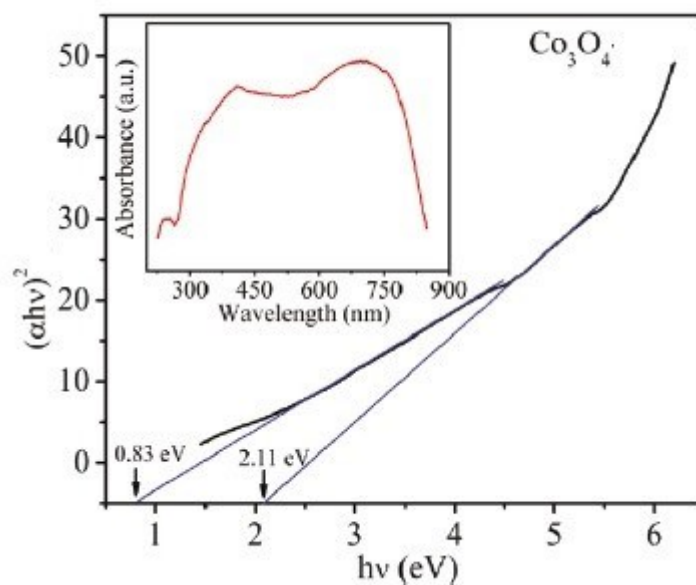
جدول ۱-۲: مقادیر گاف نواری گزارش شده برای ترکیب BiMO_3 [۲۵].

Compound	Δ_g^{exp} (eV)
BiScO_3	2.6
BiCrO_3	1.4
BiMnO_3	0.9
BiFeO_3	0.9
BiCoO_3	1.7
BiNiO_3	1.1

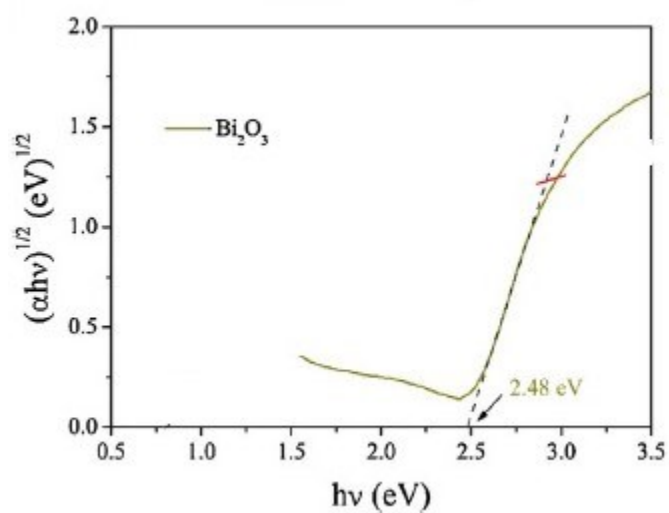
در سال ۲۰۱۱ سامانتا کومار^۱ و همکاران نمونه Co_3O_4 به روش شیمیایی متداول رفلکس^۲ و نیز استفاده از امواج ماکروویو تهیه شدند [۲۶]. شکل ۱۶-۲ نمودار مربوط به محاسبه گاف نواری نمونه سنتز شده را نشان می دهد. طبق نتایج این گروه گاف نواری نمونه $2/11\text{ eV}$ و $0/83\text{ eV}$ گزارش شده است که گذارهای وابسته به گاف نواری پایین تر (E_{g1}) به انتقال بار $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ و گذارهای وابسته به گاف نواری بالاتر (E_{g2}) به فرآیند انتقال بار $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ نسبت داده شده است.

^۱Sumanta Kumar

^۲Reflux



شکل ۲-۱۶: نمودار $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری Co_3O_4 و هم چنین طیف جذب (شکل ضمیمه) [۲۶].
در سال ۲۰۱۷ جان^۱ و همکاران نمونه Bi_2O_3 را به روش سل-ژل^۲ تهیه کردند [۲۷]. شکل ۲-۱۷ نمودار مربوط به محاسبه گاف نواری نمونه سنتز شده را نشان می دهد. طبق نتایج این گروه گاف نواری نمونه Bi_2O_3 حدود ۲/۴۸ eV گزارش شده است.



شکل ۲-۱۷: نمودار $h\nu - (\alpha h\nu)^{1/2}$ برای محاسبه گاف نواری Bi_2O_3 [۲۷].

^۱Jun Ke

^۲Sol-gel

فصل سوم:

دستگاه باوروش سنتر

۳-۱ مقدمه

درک کافی و عمیق از ویژگی های مواد در پیشرفت روز افزون و هر چه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. توسعه و پیشرفت این قابلیت ها با استفاده از تجهیزات و مشخصه یابی امکان پذیر شده است. در این فصل به روش سنتز پودر اکسید بیسموت کبالت (BiCoO_3) و همچنین روش های مشخصه یابی نمونه های تهیه شده پرداخته شده است.

۳-۲ روش های سنتز اکسید بیسموت کبالت

سنتز اکسید بیسموت کبالت به روش های مختلفی امکان پذیر است که از جمله این روش ها می توان به روش کندوپاش، گرما آبی و واکنش حالت جامد اشاره کرد. در این پایان نامه نمونه های BiCoO_3 مورد نظر به روش گرما آبی سنتز شدند که در ادامه به تفصیل شرح آن بیان شده است.

۳-۳ دستگاه ها و روش سنتز

۳-۳-۱ روش گرما آبی

روش گرما آبی به عنوان روشی بر پایه شکل گیری و رشد بلورها در اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می شود. در گذشته سنتز گرما آبی در دما و فشار بالا و بیشتر در حالت بحرانی صورت می گرفت، اما امروزه با شناخت حلال های مناسب برای هر واکنش و با کمک روش های جدید انرژی دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ریز و یا میدان های مغناطیسی) امکان این روش در دما و فشارهای پایین تر نیز فراهم شده است [۲۸].

به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهنده ها در حلال مناسب حل می شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می شود. سپس محلول مواد اولیه درون رآکتور ریخته شده (شکل ۳-۱ الف) و اصطلاحاً مهر و موم می شود و رآکتور حاوی محلول واکنش دهنده ها، تا دمای مناسب حرارت دهی می شود. در اثر این حرارت دهی فشار درون رآکتور بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده ها فراهم می شود. پس از گذشت زمان کافی

برای انجام واکنش شیمیایی درون اتو کلاو، حرارت دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می‌شوند. کلسینه کردن به عملیات حرارتی ای گفته می‌شود که در غیاب هوا و اکسیژن، بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می‌شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات تولیدی آن‌ها را حرارت داده و کلسینه می‌کنند. با افزایش زمان کلسینه کردن، همراه با بلوری شدن ذرات، به هم چسبندگی و کلوخه شدن آن‌ها نیز اتفاق می‌افتد. از این رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است.

از مزایای روش گرما آبی بازدهی بالا، کنترل پذیری مطلوب، آسان بودن روش، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کم‌تر به محیط زیست است. یکی از اصلی ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی دهی به سیستم است. به طور معمول در روش گرما آبی از کوره (شکل ۳-۱) برای حرارت دهی به سیستم استفاده می‌شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت های مختلف محفظه واکنش، و در نتیجه تولید ذرات در دامنه ابعادی بسیار وسیع می‌شود [۲۹].

متغیرهای فرایند گرما آبی عبارتند از:

نوع آب: این مورد شامل آب مقطر، آب دو بار یونیزه و بررسی سختی آب در مقیاس صنعتی است.

زمان: تغییرات زمان بر میزان رشد و در نتیجه اندازه نهایی ذرات تأثیر می‌گذارد.

دما: دمای بالا باعث تغییر در سرعت هسته‌زایی و حتی سرعت رشد ماده می‌شود.

pH محلول: بر اساس نوع اسیدی یا بازی بودن عمدتاً بر روی روند آزمایش اثر می‌گذارد [۳۰].



شکل ۳-۱: تصاویر الف) رآکتور ب) کوره مورد استفاده در این پایان نامه.

۳-۳-۲ سانتریفیوژ

سانتریفیوژ ها برای جدا کردن ذرات از محیط مایع به روش رسوب دادن به کار می‌روند. اساس فیزیکی جداسازی، اعمال نیروی گریز از مرکز بر روی ذرات در حال دوران است که شعاع با میدان دوران و سرعت دوران نسبت مستقیم دارد. ذرات سنگین‌تر زودتر رسوب می‌کنند و بقیه ذرات برحسب وزن مخصوص خود رسوب می‌کنند. سانتریفیوژی که دارای شعاع کمتر است، باید نسبت به سانتریفیوژی که شعاع بیشتری دارد، با سرعت بیشتری بچرخد تا همان نیروی سانتریفیوژ نسبی را ایجاد کند. هرچه شعاع چرخش یک سانتریفیوژ بیشتر باشد، سرعت ته‌نشین شدن ذرات بیشتر است. سانتریفیوژ کردن براساس نیروی گریز از مرکز، دوران حول یک نقطه ثابت و وارد نمودن فشار بر روی فازهای مختلف یک مخلوط انجام می‌گردد. مخلوط می‌تواند به صورت گاز، مایع و یا ترکیب هر دو باشد [۳۱]. دستگاه سانتریفیوژ در سرعت ها و زمان های مختلف قابل استفاده می باشد که دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه مدل PIT۳۲۰ و مستقر در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود بود (شکل ۳-۲). در این پژوهش از این دستگاه با دور ۷۰۰۰ در زمان ۵ دقیقه استفاده شد.



شکل ۳-۲: سانتریفیوژ مدل PIT موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۴ روش های مشخصه یابی نمونه ها

۳-۴-۱ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی اساس کار در میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی است (شکل ۳-۳). هر چقدر که میدان اعمالی قوی تر باشد امکان شار الکترونی بالاتر خواهد رفت و در نتیجه احتمال تونل زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل نیز افزایش خواهد یافت. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترون ها فراهم می گردد. در این فرایند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره بالاتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون های گسیل شده را می توان به کمک میدان مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا ریخت شناسی سطح نمونه هستند [۳۲-۳۳].

^۱Field Emission Scanning Electron Microscope

در آماده سازی مواد نارسانا به علت این که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود، سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا، یا آلایژ طلا پوشش می دهند. در مورد نمونه های پودری باید ابتدا پودر را بر روی یک لایه نازک رسانا پخش و کاملاً خشک نمود. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و لایه های روغنی باقی مانده باشند [۳۴].

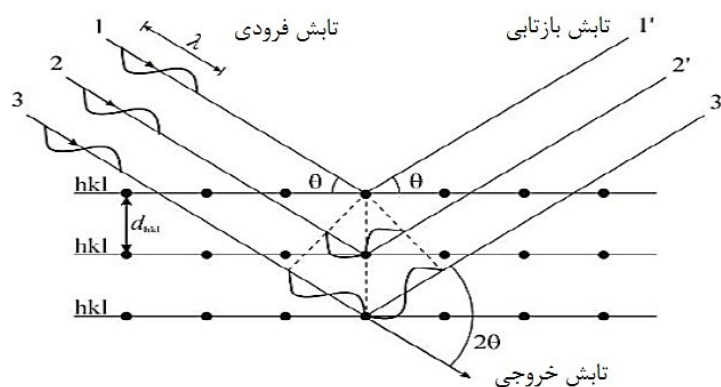


شکل ۳-۳: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی استفاده شده در پایان نامه. (ب) طرحواره ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.

۳-۴-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

برای مطالعه ساختار مواد بلوری از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده می شود. مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. پس الگوی پراش هر ترکیب منحصر به فرد است. در یک ماده ی یکسان که دارای فازهای بلوری مختلف هستند نیز الگوهای پراش متفاوت می باشد. بنابراین با مطالعه ی زاویه ای که قله های XRD در آن تشکیل می شوند و شدت نسبی هر قله، می توان نوع مواد و فاز آنها را به صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف (بی شکل) مانند شیشه، قله های پراش مشخصی تشکیل نمی دهند، در حالیکه مواد بلوری که ساختار منظمی دارند قله های پراش مشخص در زوایای مشخص ایجاد می کنند. با استفاده از پایگاه اطلاعاتی موسوم به JCPDS و

به کمک روش تطبیق و جستجو می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود. خواص الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی مواد تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری مواد قرار می‌گیرند. پراش اشعه ایکس، نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ و پسرش ویلیام لورنس براگ جهت بررسی خواص ساختاری مواد بلوری مورد استفاده قرار گرفت که البته این جایزه نوبل فیزیک در سال 1915 را برای آن‌ها به همراه داشت. با معلوم بودن طول موج پرتوهای X بررسی کمی این آرایش امکان پذیر می‌باشد. شبکه‌ی بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی و منظم را تشکیل می‌دهد. هنگامی که پرتو فرودی به سمت خانواده‌ای از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحه‌ها بازتاب‌های مختلف اتفاق خواهد افتاد. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر می‌شود. (شکل ۳-۴) با استفاده از فرمول براگ^۱، می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۳۵].



شکل ۳-۴: یک طرح‌وار از نحوه پراش پرتو x از صفحات بلوری.

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (۱-۳)$$

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات بلوری، (hkl) اندیس‌های میلر، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است. اکنون با معلوم شدن d با استفاده از رابطه‌ی (۲-۳) می‌توان ثابت‌های شبکه (a) و (c) برای ساختار مکعبی را به دست آورد [۳۶].

^۱Brag

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] \quad (2-3)$$

در شکل ۳-۵ یک نمونه از دستگاه XRD که در این پایان نامه برای مشخصه یابی ساختاری نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X که در این پایان نامه برای اندازه گیری های XRD به کار گرفته شد. با استفاده از داده های بدست آمده از الگوی XRD نمونه ها، می توان کمیت هایی نظیر متوسط اندازه بلورک، کرنش (ε) در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی (δ) را محاسبه کرد. اندازه بلورک ها (D) برای نمونه را می توان از فرمول شرر^۱ (۳-۴) محاسبه کرد [۳۷].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-3)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس (nm)، β پهنا در نیم بیشینه (FWHM)، θ زاویه ی پراش براگ (درجه) و k ثابت (تقریباً برابر با ۰/۹) می باشد.

کرنش (ε) در شبکه بلوری با استفاده از رابطه (۳-۵) قابل محاسبه است. در این رابطه β پهنا در نیم بیشینه قله پراش و θ زاویه براگ مربوطه می باشد [۳۸].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5-3)$$

^۱Scherrer

چگالی در رفتگی ها (δ) یعنی تعداد در رفتگی ها در واحد حجم بلور از رابطه‌ی (۳-۶) بدست می آید [۳۹].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۳-۶)$$

کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها باعث افزایش پهنای قله‌های پراش و کاهش شدت آن می شود. در اثر جهت گیری ترجیحی بعضی بلورک‌ها در ساختار، شدت بعضی از قله‌ها افزایش و بعضی دیگر کاهش می‌یابد. همچنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در زیر ساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت قله ایجاد می‌نماید. از این رو تعیین تابع شدت قله های پراش و مطالعه تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست می‌دهد. یکی از ایرادهای استفاده از رابطه (۳-۴) برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که در این رابطه پهن شدگی قله ها تنها ناشی از اندازه بلورک‌ها در نظر گرفته می شود. ویلیامسون – هال اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه ای را عامل پهن شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد. بر اساس نظر ارائه شده توسط ویلیامسون – هال عرض قله در نصف شدت بیشینه (FWHM) تابعی از اندازه بلورک و همچنین کرنش‌های درون شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_s + \beta_D \quad (۳-۷)$$

در این رابطه β_D و β_s به ترتیب پهن شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای است.

بر اساس معادله استوکس سهم اندازه بلورک‌ها در پهن شدگی قله (β_s) برابر با عکس اندازه دانه، ($\frac{1}{D}$)

(است. کرنش‌های شبکه ای باعث کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند.

به منظور تعیین اندازه متوسط بلوک‌ها و کرنش از رابطه ویلیامسون-هال (۳-۸) نیز می‌توان استفاده کرد [۴۰]. این رابطه به شکل زیر تعریف می شود:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9 \lambda}{D} + \epsilon \sin \theta \quad (۳-۸)$$

اگر داده‌های مربوط به کمیت $\beta \cos \theta$ بر حسب کمیت $\sin \theta$ برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را به دست آورده و نمودار $\beta \cos \theta - \sin \theta$ را برای این نقاط رسم کنیم می‌توان از روی شیب این نمودار خطی مقدار کرنش و از روی عرض از مبدا آن اندازه متوسط بلورک را تعیین کرد.

۳-۴-۳ طیف نگاری فرابنفش - مرئی^۱ (UV-Vis)

جهت اندازه گیری طیف عبور و جذب یک نمونه می‌توان از طیف سنج نوری استفاده کرد. شکل (۳-۶). این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرارگیری نمونه مرجع و دیگری برای قرارگیری نمونه شاهد می‌باشد. به کمک این دستگاه می‌توان در گستره طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ با گام های ۱ نانومتر طیف عبور و جذب نمونه را اندازه گیری کرد. با استفاده از داده های طیف عبور و جذب نمونه ها می‌توان برخی خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل گاف نواری ماده را محاسبه کرد.



شکل ۳-۶: الف) نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل SHIMADZU UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه های مرجع و شاهد.

^۱Ultraviolet-visible-Near Infrared Red

۳-۴-۱ ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده (α) جذب جسم می شود. برای تعیین ضریب جذب میتوان از رابطه (۳-۹) استفاده نمود:

$$\alpha = 2/3 \cdot 10^3 \log(1/T)/d \quad (۳-۹)$$

که در این رابطه d ضخامت نمونه (قطر محفظه حاوی ذرات پخش شده جهت آنالیز) و T میزان عبور از نمونه می باشد.

۳-۴-۲ گاف نواری^۱

هنگامی که فوتون ها به سطح یک نمونه ای فرود می آیند با توجه به گاف نواری ماده رفتار این فوتون ها در برهم کنش با الکترون های ماده متفاوت خواهد بود. اگر انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری نمونه (E_g) بزرگتر یا مساوی باشد، انرژی این فوتون به الکترون داده می شود و در نتیجه الکترون های نوار ظرفیت امکان برانگیختگی از نوار ظرفیت به ترازهای انرژی در نوار رسانش را خواهند داشت و در این صورت، جذب فوتون اتفاق می افتد. اما اگر انرژی فوتون های فرودی کمتر از این مقدار باشند این برانگیختگی بین نواری اتفاق نمی افتد و فوتون ها از ماده عبور می کنند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و ضریب جذب (α) رابطه (۱۰-۳) موسوم به رابطه تاوک^۲ وجود دارد [۴۳-۴۱]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۱۰-۳)$$

در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت است. در صورتی که گاف نواری ماده مورد

نظر مستقیم باشد ضریب m برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن $m=1/2$ خواهد بود. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و برون یابی بخش خطی این نمودار با محور انرژی

^۱Band gap

^۲Tauk's relationship

می توان گاف نواری نمونه را به دست آورد. گاف نواری ماده به عوامل مختلفی مانند اثر حبس کوانتومی، ترازهای ناخالصی در لبه نوار رسانش یا نوار ظرفیت و دنباله نواری^۱ وابسته است.

۲-۴-۳ اثر حبس کوانتومی^۲

زمانی که ابعاد ذرات تشکیل دهنده ماده با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون ها قابل مقایسه باشد، اثر محدودیت کوانتومی قابل مشاهده خواهد بود. وقتی مواد در این ابعاد کوچک باشند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن ها با ابعاد کپه ای ماده متفاوت است. با کاهش مقیاس ابعاد به کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد. در نتیجه کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج های کوتاه تر (جا به جایی آبی^۳) می گردد[۴۴].

۲-۴-۴ ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لبه های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی هایی وجود دارد که ممکن است ناشی از نواقص ذاتی مانند تهی جاها، و یا ناکاملی های غیر ذاتی (ناخالصی های شیمیایی) در ساختار بلوری باشند. وجود ناخالصی ها و ناکاملی ها می توانند باعث ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف نواری ماده شوند. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا پذیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای انرژی پذیرنده (E_a) از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی دهنده (E_d)، از لبه نوار رسانش (E_c) اندازه گیری می شوند[۴۵]. وجود چنین ترازهایی در سطح تراکم های زیاد می تواند منجر به شکل گیری نوارهای ناخالصی در لبه جذب و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

^۱Band Tail

^۲Quantum Confinement

^۳Blue Shift

۴-۴-۳ دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی^۱ (VSM)

برای بررسی خواص مغناطیسی مواد، دستگاه هایی برای اندازه گیری خواص مغناطیسی نیاز است که یکی از اصلی ترین آن ها مغناطیس سنج ها هستند. دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی جهت اندازه گیری خواص مغناطیسی ماده مغناطیسی به کار می رود. بررسی رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل های مختلف پودر، جامد، فیلم نازک، تک بلور، مایع و غیره، به کمک دستگاه VSM با اندازه گیری منحنی پسماند، امکان پذیر است. دستگاه های مغناطیس سنج، مغناطش یک نمونه از ماده با ابعاد مختلف را به روش های مختلف و در شرایط گوناگون از لحاظ دما، میدان مغناطیسی و جهت گیری نمونه، اندازه گیری می کنند و نمودارهای متنوعی که نشان دهنده ویژگی های متفاوت ماده است را نمایش می دهند. مغناطیس سنج ها براساس میزان فرکانس جریان های عبوری از آنها شامل سیستم های مغناطیس سنج مختلف می باشند که اساس اندازه گیری آنها مشابه است. برخی از سیستم های مغناطیس سنج عبارتند از: مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، مغناطیس سنج نمونه چرخان (RSM) و مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM). دستگاه VSM بر اساس قانون القای فارادی کار می کند. این قانون می گوید که تغییر در میدان مغناطیسی، باعث ایجاد میدان الکتریکی می شود. با اندازه گیری میدان الکتریکی القا شده، می توان اطلاعاتی در مورد تغییرات میدان مغناطیسی بدست آورد.

هنگامی که نمونه در میدان مغناطیسی قرار می گیرد گشتاورهای مغناطیسی نمونه در جهت میدان قرار می گیرند و ماده مغناطیده می شود. مشخصاً هر چه اندازه میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتر باشد گشتاورها و حوزه های مغناطیسی ماده جهت مندتر شده و ماده بیشتر مغناطیده خواهد شد. گشتاور مغناطیسی نمونه، یک میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القا می کند. با ارتعاش نمونه به بالا و پایین، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر خواهد کرد و تغییرات آن را می توان با جریان القا شده در یک

^۱Vibrating Sample Magnetometer

مجموعه سیم پیچ‌های تعبیه شده در پیرامون آن مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب می‌باشد به طوری که مغناطش قوی‌تر جریان القایی بزرگتری را ایجاد می‌کند [۴۶]. در (شکل ۳-۷) دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است.



شکل ۳-۷: دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۴-۵ طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس^۱ (EDX)

میکروسکوپ‌های الکترونی با قابلیت‌های خود تحولی عظیم در زمینه میکروسکوپی ایجاد کردند. این میکروسکوپ‌ها با قدرت تفکیک بالا، امکان مطالعه در زمینه علوم مختلف از جمله زیست‌شناسی، فیزیک، نانو، پزشکی و ... را میسر نمودند. از طرفی بزرگترین مزیت آن‌ها مجهز بودن به سیستم EDX است که به صورت همزمان، تصویری از نمونه و امکان شناسایی عناصر یا فازهای مختلف نمونه را به ما می‌دهد [۴۷].

این تکنیک روشی برای مشخص کردن ترکیب عنصری یک نمونه یا بخشی از یک نمونه است. EDX به تنهایی بکار نمی‌رود بلکه سیستمی است که به همراه میکروسکوپ الکترونی عبوری SEM بوده و در حقیقت بخشی از این میکروسکوپ به شمار می‌رود. در این روش سطح نمونه توسط یک اشعه الکترونی درون میکروسکوپ تحت بمباران قرار گرفته و با برخورد الکترونهای این اشعه به الکترونهای

^۱Energy-dispersive X-ray spectroscopy

مربوط به اتمهای نمونه تحت بررسی، برخی از این الکترونها از جای خودشان خارج می شوند. با توجه به اینکه ترازهای الکترونی پایین تر اتم ها نمی تواند خالی مانده و بایستی پر شوند، الکترونهايي از لایه های بالاتر اتمی به این جای خالی مهاجرت کرده و آن ها را پر می کنند. برای انجام این عمل الکترونهاي ترازهای بالاتر که انرژی بیشتری دارند، بایستی بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده و پایدار شوند که این انرژی بصورت اشعه ایکس منتشر می گردد. در آنالیز به روش EDX، پرتوهای ایکس عناصر بر حسب عدد اتمی شان از کم به زیاد (از انرژی کم به انرژی بیشتر) قرار گرفته اند و به همین ترتیب از تفسیر سیگنال های پرتو ایکس تولید شده می توان عناصر موجود در نمونه را به صورت نیمه کمی شناسایی کرد. آشکارگر مورد استفاده در EDX، قطعه ای نیمه هادی می باشد که برای شناسایی پرتو ایکس ساطع شده از عناصر موجود در نمونه و تبدیل انرژی آن به بار الکتریکی، مورد استفاده قرار می گیرد. این بار پس از اینکه مورد پردازش قرار گرفت به صورت سیگنال درآمده، سپس آشکارگر انرژی پرتو ایکس را شناسایی کرده و این منجر به شناسایی عنصر می شود [۴۸].

در شکل ۳-۸ یک نمونه دستگاه EDX نشان داده شده است.



شکل ۳-۸: دستگاه SEM مدل VEGA/TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX.

۳-۴-۶ دستگاه کندوپاش

به منظور اندازه گیری خواص الکتریکی قرص های آماده شده، در دو طرف قرص ها پوششی از نقره با استفاده از دستگاه اسپاترینگ (کندوپاش) داده شد. در شکل (۳-۹) نمونه ای از یک دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است. فرآیند کندوپاش در یک محفظه خلأ تا فشار حداقل 10^{-6} تور انجام می شود. خود فرآیند کندوپاش در تخلیه تابان و در فشاری بین 10^{-2} تا 10^{-3} تور انجام می شود. به ماده ی هدف (به عنوان کاتد) یک ولتاژ قوی منفی (در حد چند کیلو ولت) متصل است در حالی که از زیرلایه به عنوان آند در سیستم استفاده می شود. به این ترتیب با اعمال اختلاف پتانسیل، یک تخلیه الکتریکی در اتم های گاز صورت می گیرد که به موجب آن یک محیط پلاسمایی بین هدف و زیرلایه ایجاد می گردد. برای ابقای تخلیه تابان گاز خنثی، که معمولاً آرگون می باشد، از طریق یک شیر سوزنی (کنترل کننده شار جرمی) گاز وارد محفظه کندوپاش شده و عمل تخلیه صورت می گیرد. یون های مثبت گاز خنثی که در فرآیند تخلیه ایجاد می شود، به سمت کاتد شتاب می گیرند و با ماده هدف (کاتد) برخورد می کنند. در اثر برخورد این یون ها به ماده هدف ذراتی که عمدتاً خنثی هستند به دلیل انتقال تکانه از کاتد به بیرون پرتاب می شوند. این ذرات از گاز گذشته و روی زیرلایه انباشت می شوند [۴۹].



شکل ۳-۹: دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۴-۷ دستگاه LCR متر^۱

دستگاه LCR متر جهت اندازه گیری دقیق ظرفیت القایی، اندازه گیری مقاومت الکتریکی و هم چنین ظرفیت خازن مورد استفاده قرار می گیرد (شکل ۳-۱۰). همچنین این دستگاه امکان اندازه گیری همزمان چندین پارامتر از جمله مقاومت الکتریکی، ظرفیت خازن، ثابت دی الکتریک را دارا می باشد و هم چنین قابلیت اندازه گیری انتخاب ولتاژ به صورت پیوسته و هم چنین قابلیت امپدانس خروجی از قابلیت های دستگاه می باشد. به منظور بررسی خواص دی الکتریکی نمونه های تهیه شده ابتدا آن ها را به صورت قرص در آورده و سپس پوششی از نقره به منظور ایجاد اتصالات صفحات خازنی روی قرص ها (به ضخامت حدود ۲۰۰nm)، توسط دستگاه کندوپاش ایجاد می شود. سپس این نمونه ها بین دو صفحه رسانا که به دستگاه LCR متر متصل است قرار می گیرند و بدین ترتیب ظرفیت و اتلاف دی الکتریک نمونه ها بر حسب فرکانس اندازه گیری می شوند.



شکل ۳-۱۰: نمایی از دستگاه LCR متر مدل HIOKI IM ۳۵۳۶ مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

^۱Indutance, Capacitance, Resistance

فصل چهارم:
روش سستر نمونه ها
نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به جزئیات سنتز نمونه های BiCoO_3 به روش گرما آبی پرداخته شده است. سپس، نتایج حاصل از اندازه گیری های انجام شده برای بررسی خواص ساختاری و ریخت شناسی، خواص اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی و خواص دی الکتریک نمونه های سنتز شده ارائه و مورد بررسی قرار گرفته اند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها از دستگاه پراش پرتو X مدل (Bruker AXS) با طول موج $(\lambda=1/5406\text{\AA})$ استفاده شد. برای بررسی فرم ساختار نمونه ها (ریخت شناسی) از تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها استفاده شد. با کمک پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) درصد عناصر موجود در نمونه ها، بررسی شدند. برای اندازه گیری خواص اپتیکی نمونه ها از یک دستگاه طیف سنج ناحیه مرئی-فرا بنفش (UV-Vis) مدل Shimadzu UV-1800 استفاده شد. همچنین برای بررسی خواص الکتریکی نمونه ها از آزمایش اثر هال استفاده شد. و برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها منحنی پسماند آن ها در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه گیری شدند. هم چنین ثابت دی الکتریک نمونه ها با استفاده از یک دستگاه LCR متر بررسی و اندازه گیری شدند.

۴-۲ روش سنتز نمونه ها

۴-۲-۱ مواد اولیه

مشخصات مواد مورد استفاده برای تهیه محلول مورد استفاده برای سنتز نمونه ها در جدول (۴-۱) گزارش شده است.

جدول ۴-۱: نام و مشخصات مواد استفاده شده برای سنتز نمونه ها به روش گرما آبی.

ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص	جرم مولی (g/mol)	نام ماده
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma aldrich	۹۹/۹۹٪	۴۵۸/۰۷	نیترات بیسموت ۵آبه
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merk	۹۹٪	۲۹۱/۰۳	نیترات کبالت ۶آبه
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Merk	۹۹٪	۶۰/۰۶	اوره
NaOH	Merk	۹۹٪	۴۰/۰۰	سدیم هیدروکسید
HNO_3	Neutron	۶۵٪	۶۳/۰۱	اسید نیتریک
CH_3COOH	Merk	۱۰۰٪	۶۰/۰۵	اسید استیک

۴-۲-۲ تهیه چسب پلی وینیل الکل (PVA)

برای تهیه این چسب ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به دمای ۶۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. سپس ۵ گرم پودر پلی وینیل الکل کم کم و با فاصله زمانی به آن اضافه شد و روی همزمان مغناطیسی قرار گرفت تا پودر پلی وینیل الکل به طور کامل در آب مقطر حل شود. هم زدن تا ۱۲ ساعت ادامه پیدا کرد تا محلول چسبندگی لازم را داشته باشد از این چسب برای تهیه قرص از نمونه ها استفاده شد.

۴-۲-۳ تهیه پودر BiCoO_3 به روش گرما آبی

برای انجام فرآیند گرما آبی ابتدا 0.001 مول از نیترات بیسموت $5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ در 30 میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد که در نتیجه آن، یک محلول سفید مایل به شیری بدست آمد که به منظور حلالیت بیشتر نیترات بیسموت، اسید استیک به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. سپس 0.001 مول نیترات کبالت $6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و 0.002 مول اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ به محلول اضافه شد و محلول حاصل به مدت 2 ساعت هم خورد. هم چنین 6 گرم سدیم هیدروکسید (NaOH) که به صورت جداگانه در 10 میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شده بود به صورت قطره قطره به این محلول اضافه شد. در تمامی این مراحل محلول مورد نظر روی همزن مغناطیسی با 500 دور بر دقیقه هم می خورد. سپس محلول نهایی به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و درون یک راکتور از جنس استیل قرار داده شد. در مرحله بعد راکتور درون یک کوره محفظه ای در دمای 160°C به مدت 12 ساعت قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند ترکیب حاصل با آب دو بار تقطیر و اتانول دو بار در سانتریفیوژ به مدت 5 دقیقه با دور 7000 شسته شد و سپس در دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلا و در دمای $^\circ\text{C}$ 60 به مدت 10 ساعت خشک سازی شد که پس از آن پودری به رنگ قهوه ای بدست آمد. بخشی از این پودر در دمای 300°C به مدت 3 ساعت بازپخت گردید. نمونه بدون بازپخت و بازپخت شده به ترتیب R_1 و R_2 نام گذاری شد. علی رغم تلاش های انجام شده تحت شرایط فوق الذکر موفق به تهیه نمونه با فاز خالص BiCoO_3 نشدیم. لذا در ادامه برای تهیه نمونه های اکسید بیسموت کبالت بعضی شرایط در سنتز نمونه ها تغییر داده شدند. برای این کار ابتدا مطابق روش ذکر شده در مرحله قبل محلول اولیه انباشت تهیه گردید. سپس دمای گرمادهی به 180°C و زمان گرمادهی نیز به 48 ساعت افزایش یافت. در ادامه ترکیب حاصل همانند مرحله قبل شستشو و تحت خلا خشک سازی شد و پودر حاصل در دمای 300°C به مدت 3 ساعت بازپخت گردید. نمونه ی حاصل R_3 نام گذاری شد. متأسفانه تحت این شرایط نیز سنتز نمونه با موفقیت همراه نبود. لذا در ادامه کار برای تهیه نمونه های BiCoO_3

مورد نظر یک بار دیگر شرایط سنتز نمونه ها تغییر داده شد. با توجه به شرایط سنتز دو نمونه قبلی، در ادامه کار تصمیم به تغییر نوع حلال در فرآیند سنتز نمونه ها گرفته شد لذا برای انجام فرآیند گرما آبی جدید ابتدا ۰/۰۰۱ مول $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ مولار حل شده و محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و تا شفاف شدن کامل هم خورد. سپس ۰/۰۰۱ مول $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۰۰۲ مول $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ به آن اضافه گردید. هم چنین ۶ گرم NaOH که به صورت جداگانه در ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شده بود به صورت قطره قطره به این محلول اضافه شد. pH اولیه محلول ۰/۷ بود که با اضافه کردن NaOH مقدار آن به ۱۳/۶ افزایش یافت. در تمامی این مراحل محلول مورد نظر روی همزن مغناطیسی با ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده می شد. محلول حاصل به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و درون یک راکتور از جنس استیل قرار داده شد و این راکتور درون یک کوره محفظه ای در دمای 160°C به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. ترکیب حاصل همانند مرحله قبل شستشو و تحت خلا خشک سازی شد. سپس پودر بدست آمده در دمای 300°C مورد بازپخت قرار گرفت. نمونه بدست آمده R_4 نام گذاری شد. متأسفانه تغییر شرایط باز هم منجر به تهیه ترکیب BiCoO_3 نگردید. با توجه به مراحل قبلی در این مرحله شرایط شستشو و خشک سازی و هم چنین مقدار NaOH به منظور کنترل pH نمونه ها نیز تغییر داده شد. در این کار ابتدا مطابق روش ذکر شده در مرحله قبل نیترات بیسموت در اسید نیتریک ۱ مولار و نیترات کبالت و اوره نیز در آب دوبار تقطیر مرک حل شدند. سپس ۱/۲ گرم NaOH در ۱۰ میلی لیتر آب به صورت جداگانه حل شد و به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد تا pH آن به ۸/۵ رسانیده شد که به واسطه آن محلول آبی رنگی حاصل شد. محلول حاصل به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و درون یک راکتور از جنس استیل قرار داده شد. در مرحله بعد راکتور درون یک کوره محفظه ای در دمای 160°C درجه به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند ترکیب حاصل شش بار با آب دو بار تقطیر و دو بار با اتانول به مدت ۵ دقیقه با دور ۷۰۰۰ شسته شد و قسمتی از پودر حاصل در دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلا در دمای

۶۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک سازی شد و قسمتی از این پودر در دمای ۳۰۰ °C بازپخت شد. قسمتی دیگر از پودر بدست آمده در مرحله اول در هوای معمولی (بدون خلا) در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک سازی گردید. پودرهای حاصل دارای رنگ قهوه ای روشن بودند. نمونه های حاصل با نام های R₅ (خشک سازی شده در خلا بدون باز پخت)، نمونه R₆ (بازپخت شده در دمای ۳۰۰ °C و نمونه R₇ (پودری که در هوا خشک شده) نام گذاری شدند. متاسفانه تحت شرایط جدید سنتر موفق به تهیه نمونه مورد نظر نشدیم. لذا در ادامه نمونه R₅ در دماهای ۵۰۰ °C و ۶۰۰ °C و ۷۰۰ °C و ۸۰۰ مورد بازپخت قرار گرفت و به ترتیب P₁ و P₂ و S₁ و S₂ نام گذاری شدند. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی، خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی آن ها ارزیابی شدند.

جدول ۴-۲ مشخصات نمونه های اکسید بیسموت کبالت مطالعه شده.

نام نمونه	دمای سنتر (°C)	زمان گرمادهی (ساعت)	نوع حلال	اتمسفر خشک سازی	pH	دمای بازپخت (°C)
R ₁	۱۶۰	۱۲	آب دوبار تقطیر مرک	خلا	۱۳/۸	-
R ₂	۱۶۰	۱۲	آب دوبار تقطیر مرک	خلا	۱۳/۸	۳۰۰
R ₃	۱۸۰	۴۸	آب دوبار تقطیر مرک	خلا	۱۳/۸	۳۰۰
R ₄	۱۶۰	۱۲	اسید نیتریک ۱مولار	خلا	۱۳/۶	۳۰۰
R ₅	۱۶۰	۱۲	اسید نیتریک ۱مولار	خلا	۸/۵	-
R ₆	۱۶۰	۱۲	اسید نیتریک ۱مولار	خلا	۸/۵	۳۰۰
R ₇	۱۶۰	۱۲	اسید نیتریک ۱مولار	هوا	۸/۵	-

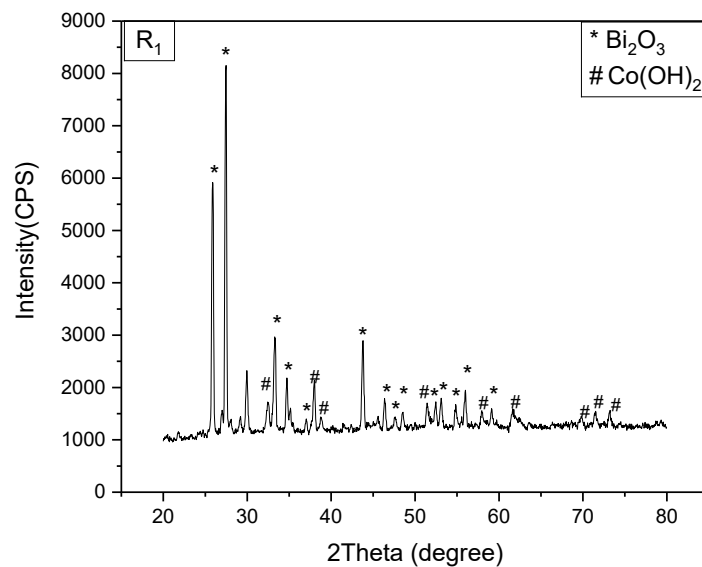
P ₁ , P ₂	۱۶۰	۱۲	اسید نیتریک ۱مولار	خلا	۸/۵	۵۰۰ و ۶۰۰
نام نمونه	دمای سنتز (°C)	زمان گرمادهی (ساعت)	نوع حلال	اتمسفر خشک سازی	pH	دمای بازپخت (°C)
S ₁ , S ₂	۱۶۰	۱۲	اسید نیتریک ۱مولار	خلا	۸/۵	۷۰۰ و ۸۰۰

۳-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده BiCoO_3

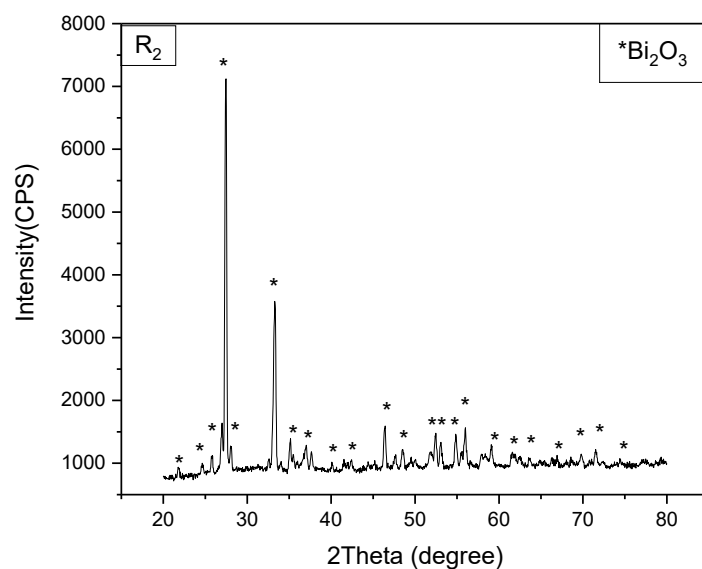
۱-۳-۴ بررسی خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) آن ها اندازه گیری شد. در شکل های ۱-۴ و ۲-۴ الگوی XRD نمونه های R₁ و R₂ نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه نشانگر عدم تشکیل ساختار اکسید بیسموت کبالت بودند. در الگوی XRD نمونه بدون بازپخت (R₁) قله های پراش مربوط به فازهای ثانویه Bi_2O_3 و Co(OH)_2 هستند. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بازپخت شده نیز نشان داد که اگرچه با انجام عملیات بازپخت فاز ثانویه هیدروکسید کبالت (Co(OH)_2) کم شده ولی ساختار اکسید بیسموت کبالت مورد انتظار تشکیل نشده است. در شکل ۳-۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه R₃ نشان داده شده است الگوی XRD این نمونه نیز نشان داد که ساختار BiCoO_3 تشکیل نشده و تنها شاهد حضور فاز ثانویه Co_3O_4 در نمونه هستیم. در شکل ۴-۴ الگوی XRD نمونه R₄ نشان داده شده است. تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه باز هم نشان داد که فاز BiCoO_3 تشکیل نشده است و تشکیل فاز ثانویه Bi_2O_3 در الگوی XRD نمونه مشاهده گردید. در شکل ۵-۴ الگوی XRD نمونه های R₅ ، R₆ و R₇ نشان داده شده است. تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس سه نمونه R₅ ، R₆ و R₇ عدم تشکیل فاز بلوری BiCoO_3 را نشان می دهد.

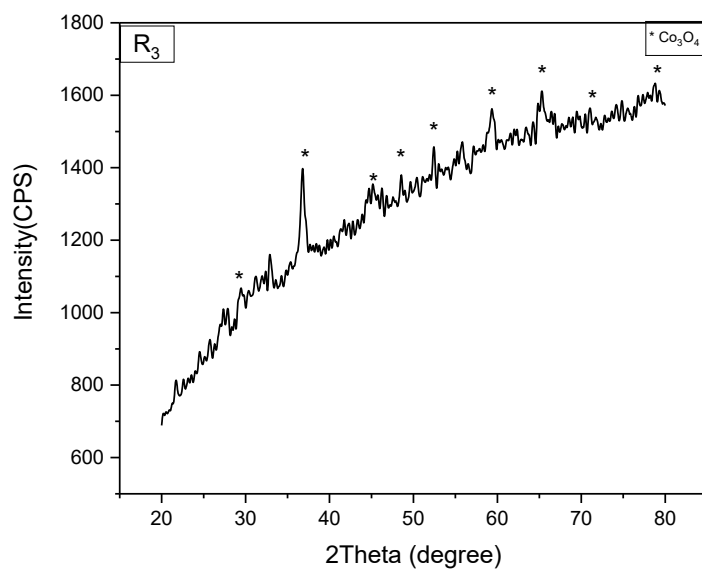
در شکل ۴-۶ الگوی XRD نمونه های P_1 و P_2 نشان داده شده است. الگوها نشان می دهند که نمونه ها دارای فازهای ثانویه Bi_2O_3 و Co_3O_4 هستند. هرچند که قله های پراش در زوایای 2θ و 65° درجه مربوط به پراش از صفحات بلوری (310) و (710) ساختار $BiCoO_3$ می باشند.



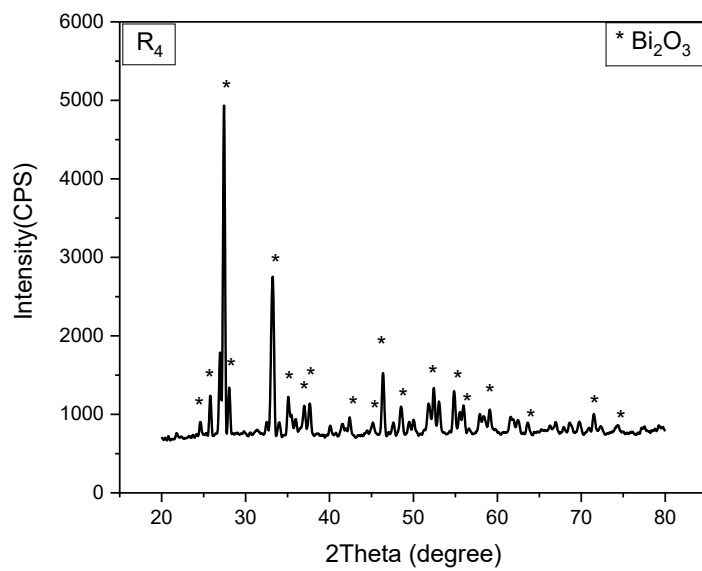
شکل ۴-۱: الگوی XRD نمونه بدون بازپخت (R_1).



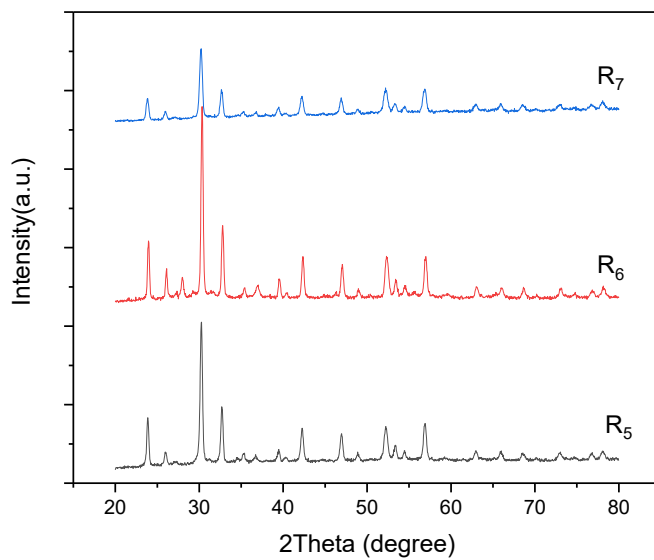
شکل ۴-۲: الگوی XRD نمونه بازپخت شده در دمای $300^\circ C$ (R_2).



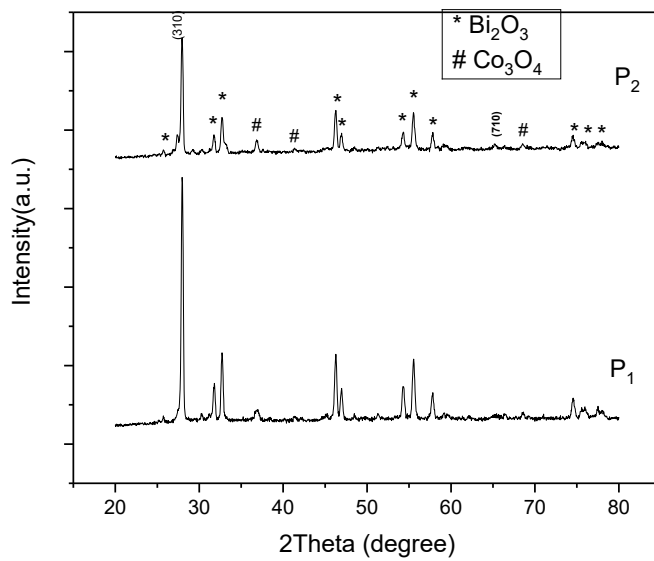
شکل ۴-۳: الگوی XRD نمونه R₃.



شکل ۴-۴: الگوی XRD نمونه R₄.

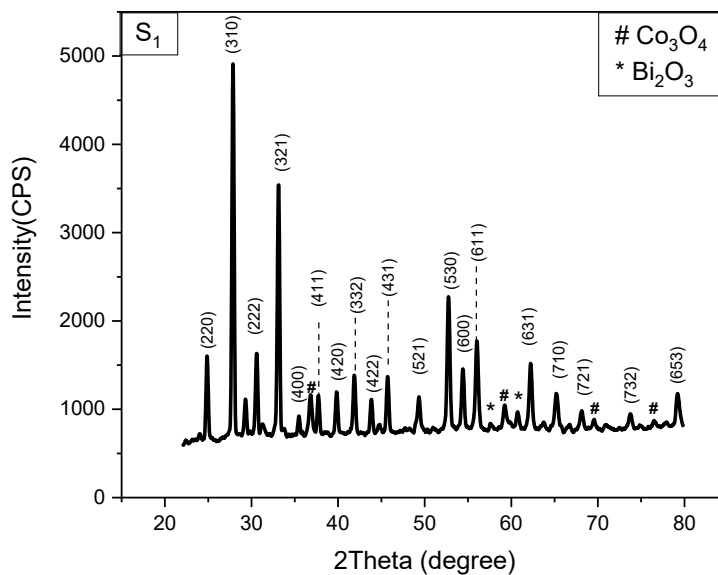


شکل ۴-۵: الگوهای XRD نمونه های R_5 (خشک سازی شده در خلا بدون باز پخت)، نمونه R_6 (بازپخت شده در دمای 300°C و نمونه R_7 (پودری که در هوا خشک شده).

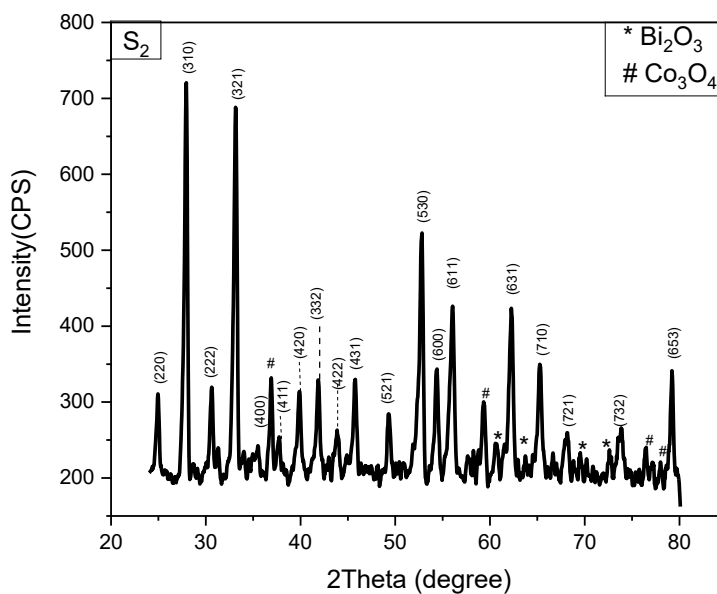


شکل ۴-۶: الگوهای XRD نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C (P_1) و 600°C (P_2).

الگوهای پراش از نمونه های باز پخت شده در دو دمای 700°C (نمونه S_1) و 800°C (نمونه S_2) به ترتیب در شکل ۷-۴ و ۸-۴ نشان داده شده است.



شکل ۷-۴: الگوی XRD نمونه بازپخت شده در دمای 700°C (S_1).



شکل ۸-۴: الگوی XRD نمونه بازپخت شده در دمای 800°C (S_2).

قله های مشاهده شده در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های S_1 و S_2 نشان دهنده ی تشکیل ساختار مکعبی اکسید بیسموت کبالت می باشد که با شماره کارت استاندارد JCPD:00-039-0871 مطابقت دارد. هم چنین بررسی الگوهای XRD نشان می دهد که فازهای ثانویه Bi_2O_3 و Co_3O_4 نیز در کنار فاز اصلی $BiCoO_3$ تشکیل شده اند که این فازها روی شکل ها به ترتیب با علامت ستاره و مربع مشخص شده اند. شدت قله های پراش مربوط به فازهای ثانویه با افزایش دمای بازپخت به $800^{\circ}C$ کمی افزایش یافته اند.

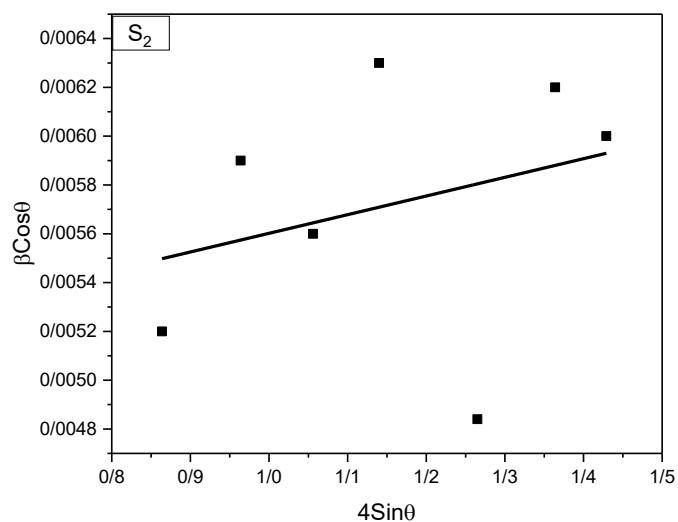
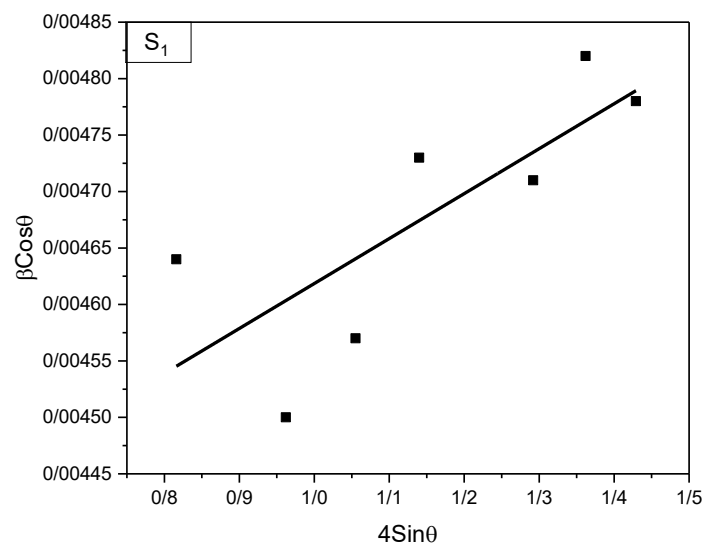
با استفاده از داده های مربوط به قله های پراش (310) ، (321) و (530) اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر $(3-4)$ و هم چنین ثابت های شبکه و چگالی دررفتگی با استفاده از روابط $(2-3)$

و $(3-5)$ محاسبه شدند. درصد خلوص فازها برای هر دو نمونه S_1 و S_2 با استفاده از رابطه
$$\sum_i \frac{A_i}{A_{Tot}}$$
 محاسبه شد که در این رابطه A_i سطح زیر منحنی قله های پراش فاز مورد نظر و A_{Tot} سطح زیر منحنی کلیه قله های پراش می باشد. نتایج بدست آمده در جدول $(3-4)$ گزارش شده اند. مقایسه نتایج نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت از $700^{\circ}C$ به $800^{\circ}C$ اندازه متوسط بلورک ها کاهش یافته است که این ممکن است به دلیل افزایش حضور قله های پراش مربوط به فازهای ثانویه باشد. هم چنین چگالی دررفتگی نمونه ها با افزایش دمای بازپخت نیز افزایش یافته است. مقادیر بدست آمده برای ثابت های شبکه نمونه ها یکسان هستند که نشان می دهد که پارامتر شبکه نسبت به تغییر دمای بازپخت تغییر محسوسی نداشته است. هم چنین درصد خلوص فاز اکسید بیسموت کبالت با افزایش دمای بازپخت کاهش یافته است که ممکن است به این دلیل باشد که در دمای بالاتر از $700^{\circ}C$ تشکیل اکسیدهای مجزا دارای انرژی کمتری می باشد.

جدول ۴-۳: نتایج حاصل از تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه های S₁ و S₂.

نمونه	S ₁	S ₂
دمای بازپخت (°C)	۷۰۰	۸۰۰
اندازه متوسط بلورک ها شرر (nm)	۳۰/۱۱	۲۳/۳۳
ثابت شبکه a (Å)	۱۰/۱۱	۱۰/۱۱
چگالی دررفتگی (nm ^{-۳}) (۱۰ ^{-۳})	۱/۱۰	۱/۸۳
درصد خلوص فاز BiCoO ₃	۸۶/۳۴	۷۳/۴۵

اندازه متوسط بلورک ها و هم چنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه های سنتز شده با استفاده از داده های XRD با روش ویلیام سون-هال (رابطه ۳-۸) نیز بدست آمد. برای این کار از قله های پراش (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۲۲۲)، (۳۲۱)، (۴۱۱)، (۴۳۱)، (۵۳۰) استفاده شد. در شکل ۴-۹ نمودارهای $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ برای نمونه های S₁ و S₂ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این نمودارها در جدول ۴-۴ گزارش شده است.



شکل ۴-۹: نمودارهای $\beta\cos\theta - 4\sin\theta$ برای نمونه های S_1 و S_2 .

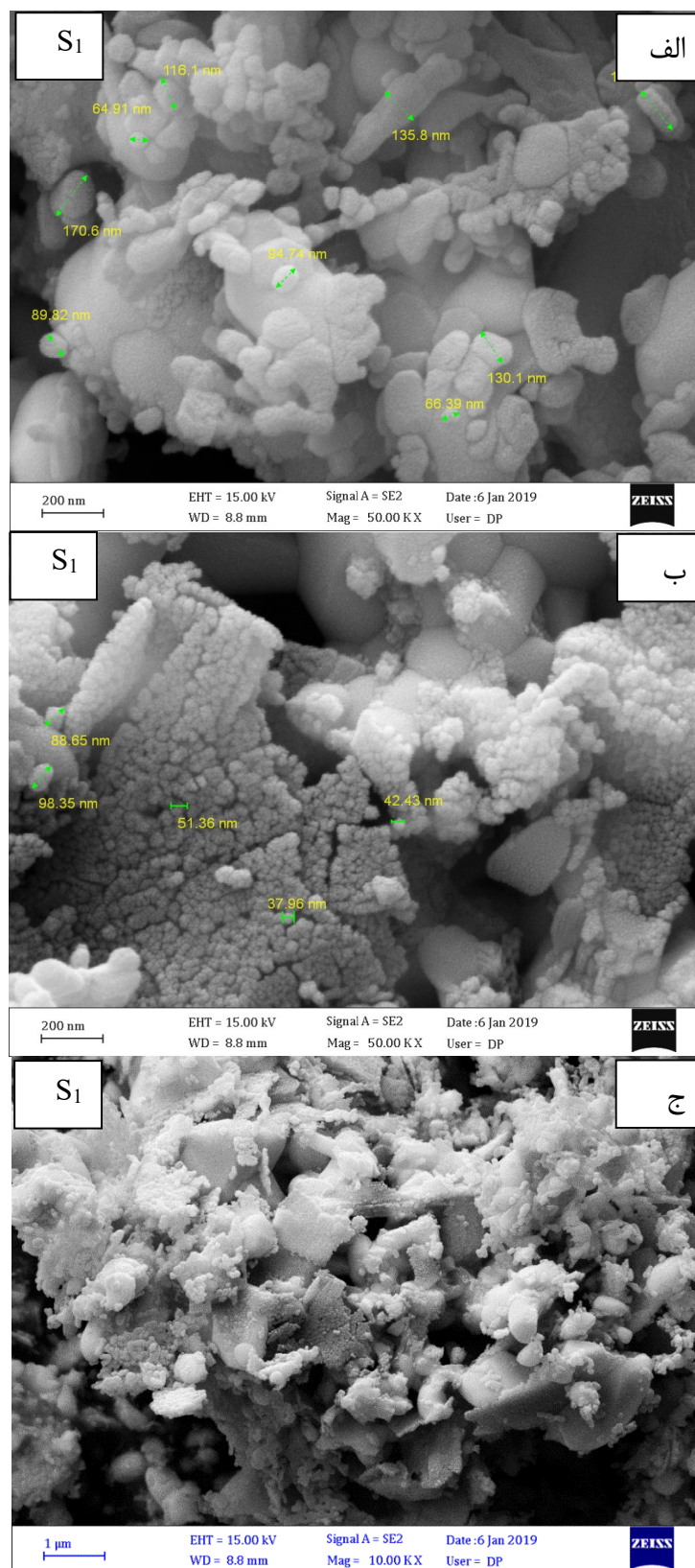
نتایج بدست آمده نشان می دهد که اندازه متوسط بلورک ها با افزایش دمای بازپخت کاهش و کرنش در شبکه بلوری نیز قدری افزایش یافته است. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورک ها از رابطه شرر و ویلیام سون - هال تقریباً به یکدیگر نزدیک می باشند که کوچک بودن سهم میکرو کرنش شبکه بلور در هر دو نمونه (از مرتبه 10^{-5}) می تواند دلیل آن باشد.

جدول ۴-۴: نتایج حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس با روش ویلیام سون-هال.

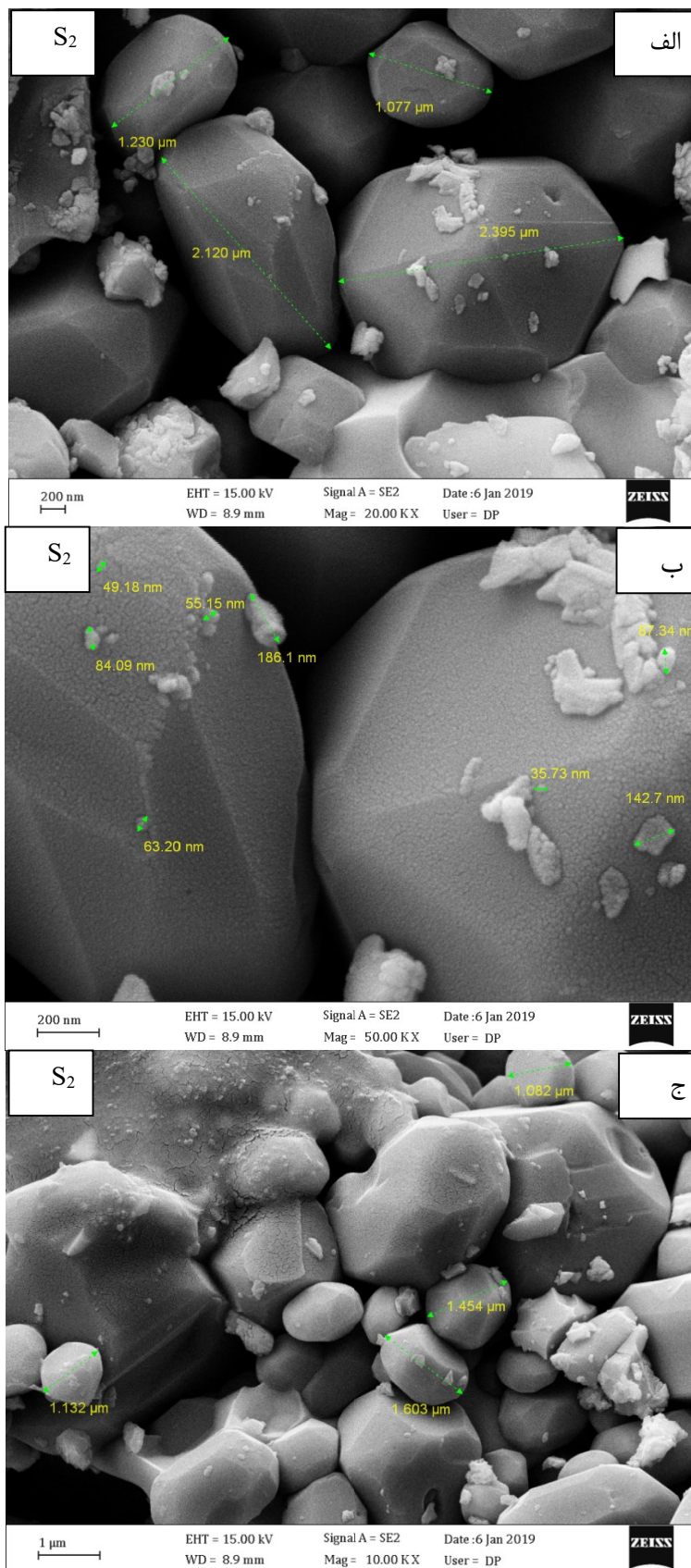
نمونه	S ₁	S ₂
اندازه متوسط بلورک ها (nm)	۳۲/۸۴	۲۸/۸۷
مقدار کرنش (10^{-5})	۲/۳	۴/۰

۴-۳-۲ بررسی مورفولوژی نمونه ها

برای بررسی نحوه دانه بندی نمونه های S₁ و S₂ تصاویر FESEM (مورفولوژی) از سطح آن ها ثبت گردید. تصاویر نمونه ها در دو مقیاس ۲۰۰nm و ۱μm در شکل ۴-۱۰ و ۴-۱۱ نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهد که نمونه S₁ شامل مجموعه ای از کلوخه های به هم چسبیده ای با شکل ها و ابعاد متفاوت تشکیل شده است. اندازه متوسط دانه های تشکیل دهنده این کلوخه ها در حدود ۴۴nm می باشد. همچنین بررسی تصاویر FESEM نمونه S₂ نشان می دهد که ساختار این نمونه از کلوخه های نسبتاً بزرگ سنگ مانندی با ابعاد مختلف تشکیل شده است. اجزا تشکیل دهنده این کلوخه ها ذراتی با ابعاد متوسط ۵۰nm می باشد. مقایسه تصاویر FESEM دو نمونه نشان می دهد که به طور کلی نحوه دانه بندی و شکل کلوخه ها و ابعاد دانه ها در نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C (S₂) متفاوت از نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C (S₁) می باشد.



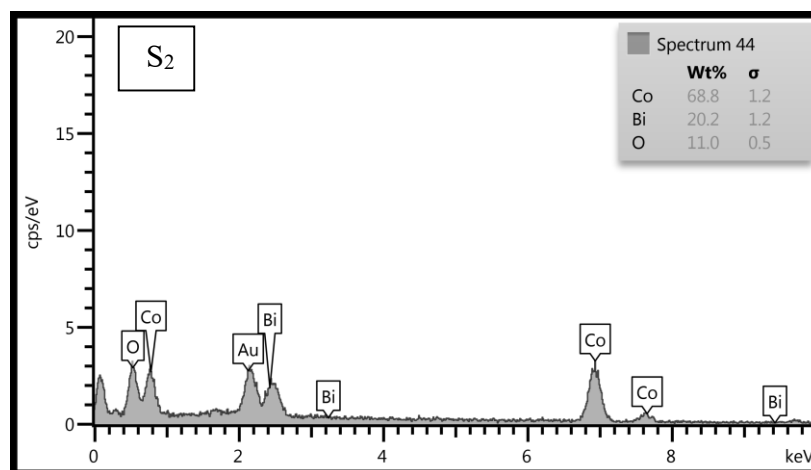
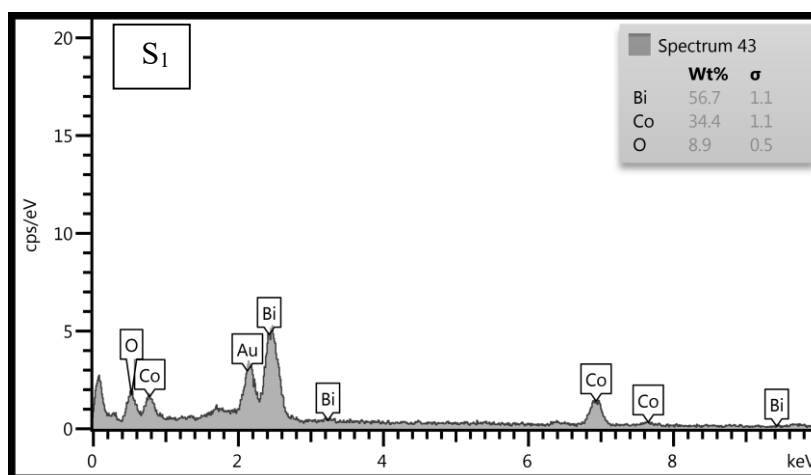
شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM نمونه S₁ در مقیاس های الف و ب (۲۰۰ nm ج) ۱ μm.



شکل ۴-۱۱: تصاویر FESEM نمونه S₂ در مقیاس های الف و ب (۲۰۰ nm ج) ۱ μm .

۳-۳-۴ طیف EDX نمونه ها

نتایج مربوط به طیف EDX نمونه های S_1 و S_2 در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری وجود عناصر غالب O, Co, Bi را در هر دو نمونه سنتز شده تایید می کند. درصد وزنی عناصر Co و O در نمونه بازپخت شده در دمای 800°C (نمونه S_2) کمی بیشتر از تصاویر آن در نمونه بازپخت شده در 700°C (نمونه S_1) است.



شکل ۴-۱۲: نمودار EDX نمونه اکسید بیسموت کبالت بازپخت شده در دماهای 700°C (S_1) و 800°C (S_2).

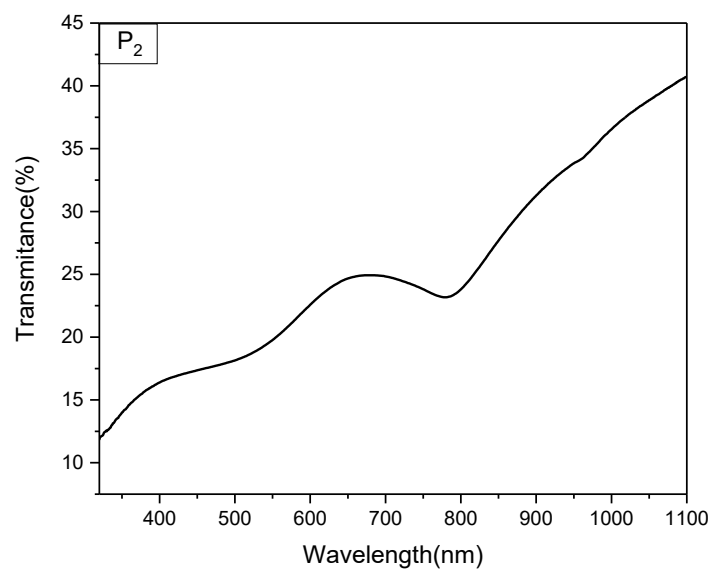
درصد وزنی عناصر موجود در نمونه ها که توسط آنالیز EDX بدست آمد در جدول ۴-۵ نشان داده شده است.

جدول ۴-۵: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه های S₁ و S₂.

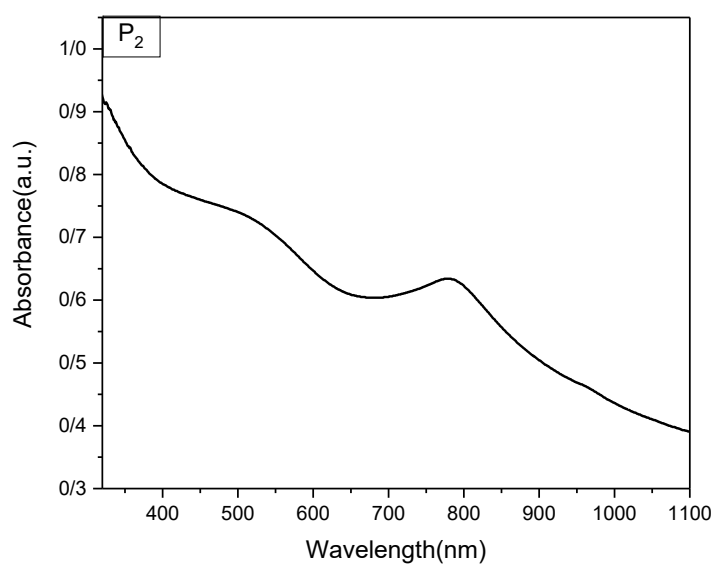
نماد نمونه	Bi	Co	O
S ₁	۵۶/۷	۳۴/۴	۸/۹
S ₂	۲۰/۲	۶۸/۸	۱۱/۰

۴-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف عبور و جذب اپتیکی

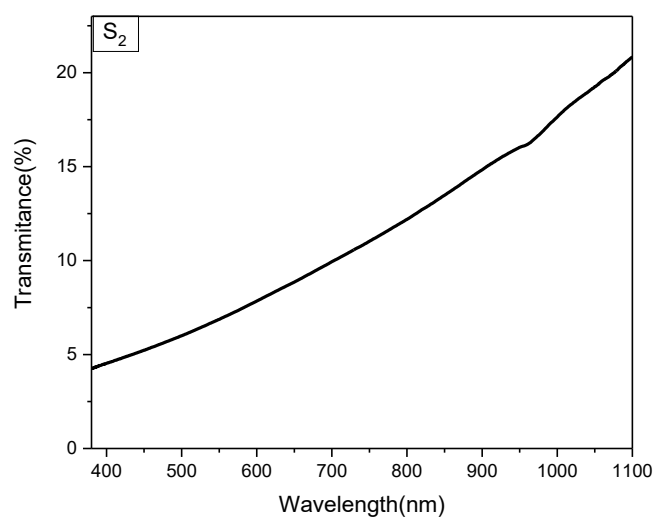
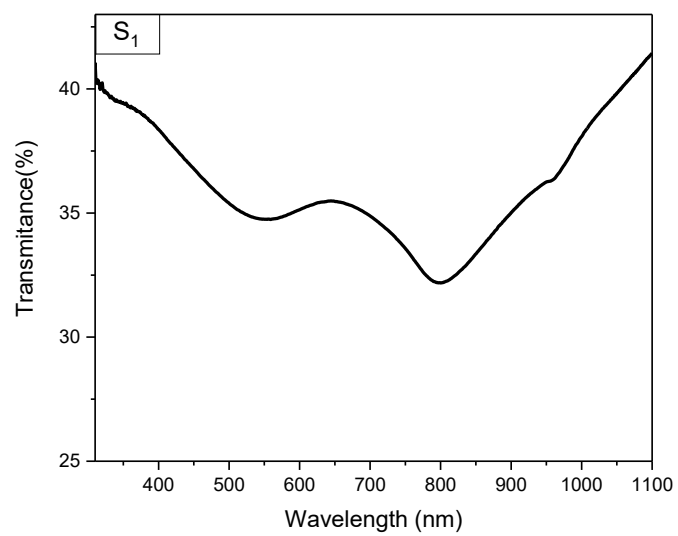
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های جذب و عبور آن ها به کمک دستگاه طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه گیری شدند. برای این اندازه گیری مقدار ۰/۰۰۲ گرم از پودر اکسید بیسموت کبالت تهیه شده مورد نظر را به ۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه شد و سپس به مدت ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک قرار گرفت تا نمونه پودری به طور همگن در آب پخش شود. از این محلول برای اندازه گیری طیف های جذب و عبور استفاده شد. قطر سلول مورد استفاده (d) برای اندازه گیری طیف جذب نمونه ها d=1cm بود. منحنی عبور و جذب نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰°C (P₂) در شکل های ۴-۱۳ و ۴-۱۴ نشان داده شده است. هم چنین منحنی های عبور و جذب نمونه های S₁ و S₂ در شکل های ۴-۱۵ و ۴-۱۶ نشان داده شده است. مقایسه طیف های عبور نمونه های S₁ و S₂ نشان می دهد که به طور کلی با افزایش دمای بازپخت میزان عبور کاهش یافته است که این با نتایج حاصل از محاسبه اندازه متوسط بلورک ها در توافق می باشد. با کاهش اندازه متوسط بلورک ها پراکندگی از مرز دانه ها افزایش یافته و در نتیجه انتظار داریم میزان عبور از نمونه کاهش یابد. مقایسه نمودارهای جذب نیز نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت به طور عکس میزان جذب افزایش یافته است.



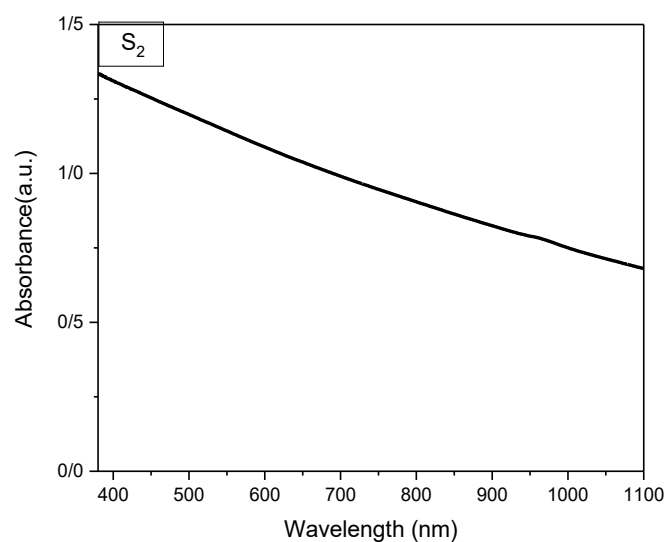
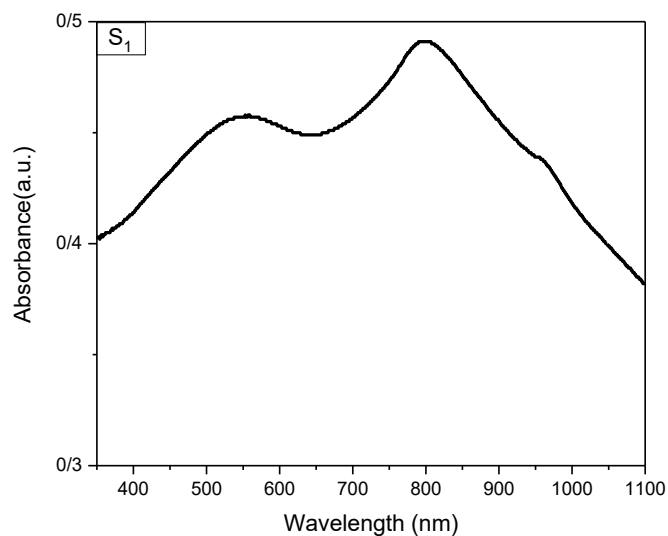
شکل ۴-۱۳: منحنی عبور نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C (P₂).



شکل ۴-۱۴: منحنی جذب نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C (P₂).



شکل ۴-۱۵: منحنی های عبور نمونه های بازیخت شده در دماهای 700°C (S1) و 800°C (S2).

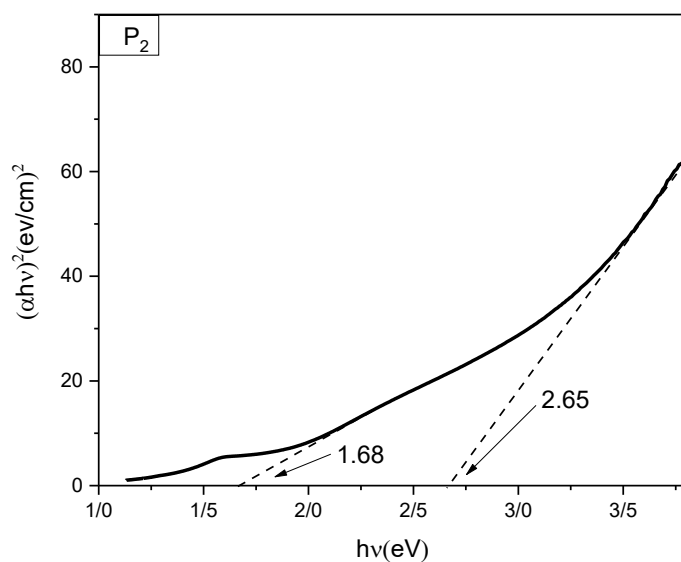


شکل ۴-۱۶: منحنی های جذب نمونه های بازپخت شده در دماهای 700°C (S₁) و 800°C (S₂).

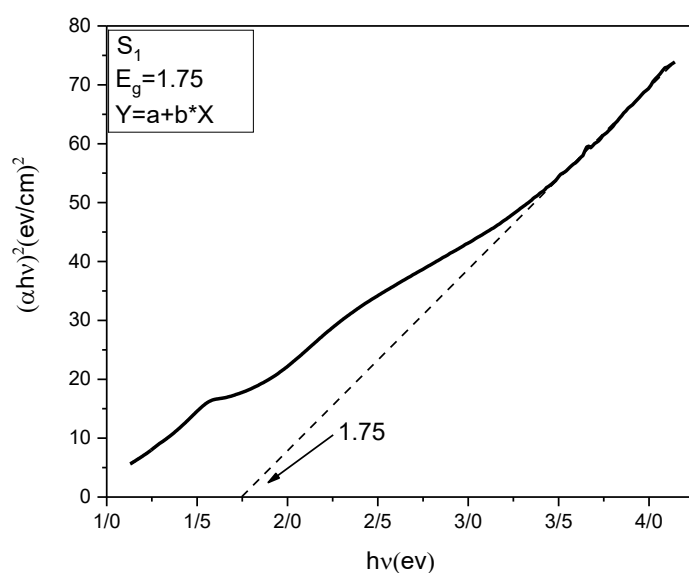
گاف نواری مستقیم نمونه ها را با استفاده از رابطه تاوک (۳-۹) و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و برون یابی قسمت خطی این نمودار با محور انرژی محاسبه شدند. گاف نواری نمونه بازپخت شده در دمای 600°C (P₂) در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است. روی منحنی تاوک نمونه P₂ دو گذار اپتیکی در ناحیه های انرژی $1/68\text{ eV}$ و $2/65\text{ eV}$ مشاهده می شود. گذار $1/68\text{ eV}$ مربوط به لبه جذب فاز اصلی (BiCoO_3) و گذار $2/65\text{ eV}$ احتمالاً مربوط به حضور فاز ثانویه Bi_2O_3 می باشد.

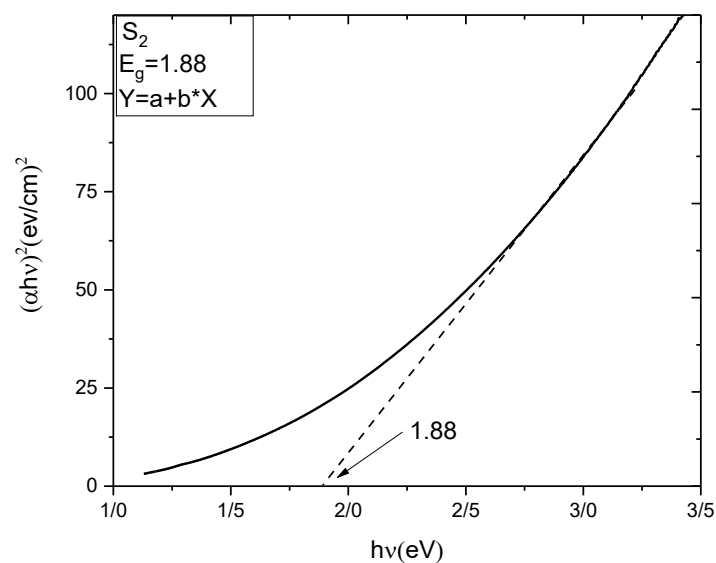
که با گزارشاتی که برای مقادیر گاف آن ها گزارش شده در توافق است [۲۵ و ۲۷]. گاف نواری نمونه های

S_1 و S_2 در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است و مقادیر آن ها در جدول ۴-۶ گزارش شده است.



شکل ۴-۱۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه بازیخت شده در دمای 600°C (P_2).





شکل ۴-۱۸: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های بازپخت شده در دماهای 700°C (S1) و 800°C (S2).

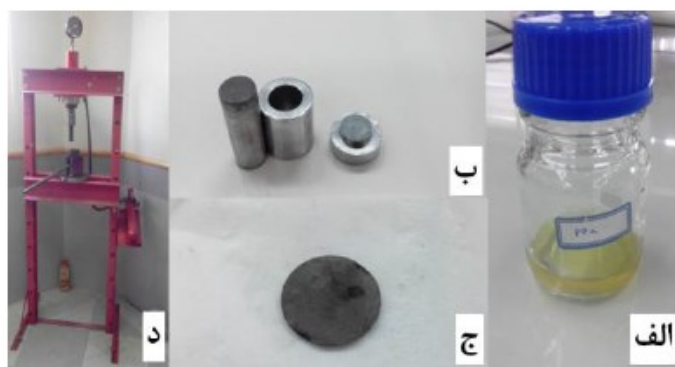
جدول ۴-۶: مقادیر گاف نواری برای نمونه های S1 و S2.

نمونه	S ₁	S ₂
دمای بازپخت (°C)	۷۰۰	۸۰۰
گاف نواری (eV)	۱/۷۵	۱/۸۸

مقادیر بدست آمده برای برای گاف نواری نمونه های S₁ و S₂ در توافق با گزارش گروه ام سی لئود و همکاران می باشد [۲۵] و نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری نمونه ها افزایش یافته است. این تغییرات ممکن است به دلیل کوچک شدن اندازه بلورک ها (جدول ۴-۳) با افزایش دمای بازپخت و اثر محدودیت کوانتومی و یا افزایش حضور فازهای ثانویه مربوط باشد. گاف نواری Bi_2O_3 برابر $2/48\text{eV}$ و گاف نواری Co_3O_4 برابر $0/83\text{eV}$ و $2/11\text{eV}$ گزارش شده اند [۲۶-۲۷].

۵-۳-۴ بررسی خواص الکتریکی

نمونه تهیه شده در دمای بازپخت 700°C برای بررسی خواص الکتریکی به صورت قرص درآمد. برای این منظور پودر اکسید بیسموت کبالت با چند قطره چسب پلی وینیل الکل (pva) مخلوط و با کمک دستگاه پرس به قرص تبدیل شد. بعد از آماده سازی به منظور حذف چسب پلی وینیل الکل به کار رفته، قرص به مدت یک ساعت در کوره تیوپی در دمای 100°C حرارت دهی شد. شکل ۴-۱۹ تصویر یک نمونه قرص ساخته شده و دستگاه پرس مورد استفاده برای تهیه قرص و چسب استفاده شده را نمایش می دهد.



شکل ۴-۱۹: (الف) تصویر چسب pva (ب) قالب قرص ساز (ج) قرص (د) دستگاه پرس.

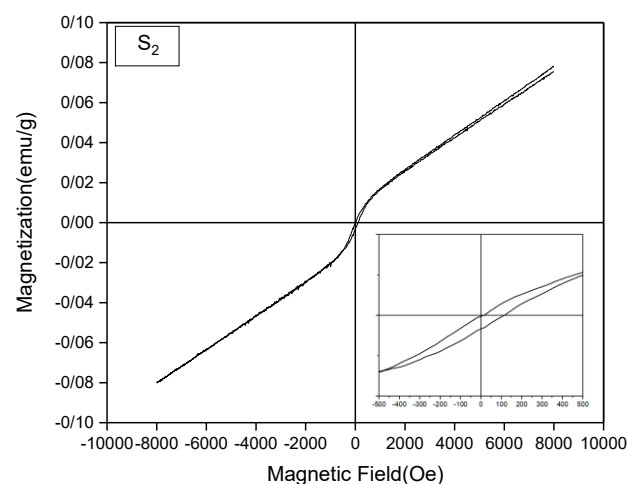
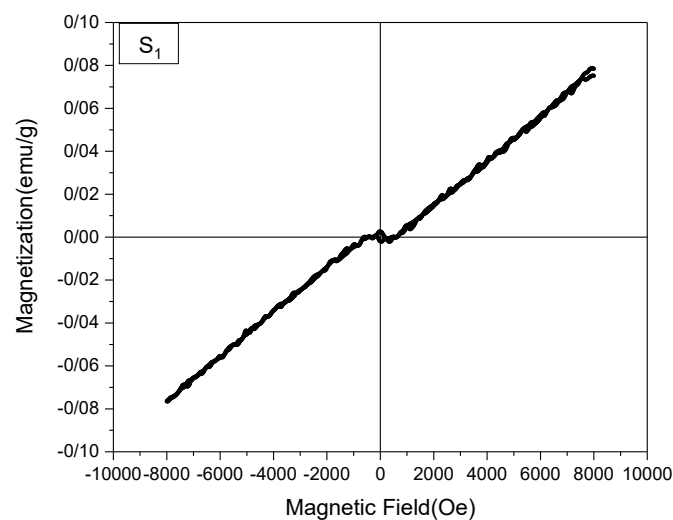
برای قرص حاصل مقاومت سطحی، غلظت حامل ها، مقاومت الکتریکی، رسانایی و تحرک حامل ها توسط آزمایش اثر هال در دمای اتاق اندازه گیری شدند که نتایج آن در جدول ۴-۷ گزارش شده است. علامت مثبت در ضریب هال نشان داد که نمونه نیم رسانای نوع p است.

جدول ۴-۷: پارمترهای الکتریکی نمونه بازپخت شده در 700°C (S_1).

چگالی بار ($1/\text{cm}^3$)	تحرک ($\text{cm}/\text{v.s}$)	رسانندگی ($1/\Omega.\text{cm}$)	مقاومت الکتریکی ($\Omega.\text{cm}$)	مقاومت سطحی (Ω/cm^2)	دمای سنتز ($^{\circ}\text{C}$)	نماد نمونه
$+6 \times 10^{12}$	۲/۰۵	$1/25 \times 10^{-6}$	8×10^5	$10/7 \times 10^6$	۷۰۰	S_1

۴-۳-۶ بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها

برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه های S_1 و S_2 حلقه پسماند آن ها با استفاده از دستگاه VSM در دمای اتاق اندازه گیری شدند. در شکل ۴-۲۰ حلقه پسماند نمونه های S_1 و S_2 در دمای اتاق نشان داده شده است. نمونه S_1 دارای رفتار پارامغناطیس بوده ولی نمونه S_2 که در دمای بالاتری بازیخت شده مخلوطی از رفتار فرومغناطیس ضعیف و پارامغناطیس نشان می دهد.



شکل ۴-۲۰: منحنی های حلقه پسماند مغناطیسی نمونه های بازیخت شده در دمای 700°C (S_1) و 800°C (S_2).

۴-۳-۷ اندازه گیری خواص دی الکتریکی

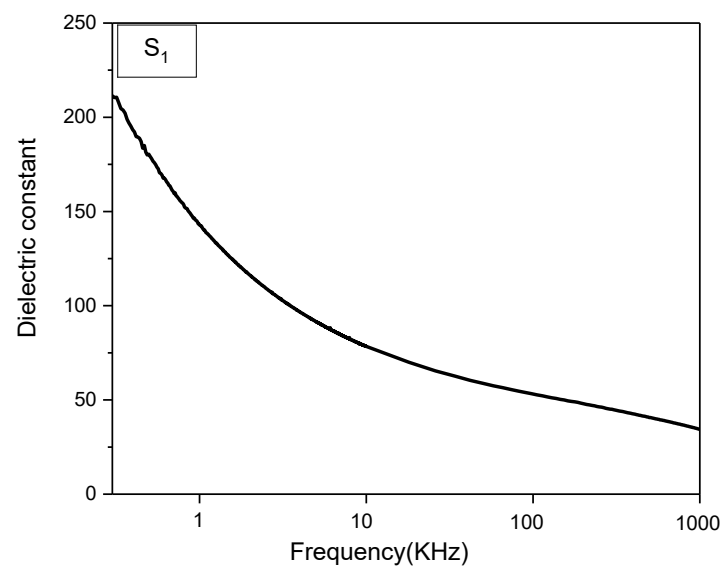
برای اندازه گیری الکتریکی نمونه ها پس از ساخت پودر اکسید بیسموت کبالت و تبدیل آن به قرصی با ضخامت تقریبی ۲mm دو طرف آن را با نقره پوشش داده تا نقش یک خازن مسطح را ایفا کند سپس با استفاده از دستگاه LCR متر مدل IM۳۵۳۶ موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود، ظرفیت نمونه ها در محدوده فرکانسی ۱۰۰۰ KHz - ۰/۱ در دمای اتاق اندازه گیری شدند. سپس ثابت دی الکتریک نسبی نمونه (ϵ_r) با استفاده از رابطه (۴-۱) محاسبه گردید.

$$\epsilon_r = cd/\epsilon_0 A \quad (\text{رابطه ۴-۱})$$

که در این رابطه c ظرفیت نمونه، d ضخامت نمونه، ϵ_0 ضریب گذردهی الکتریکی خلا (8.85×10^{-12}) و A مساحت نمونه می باشد.

ثابت دی الکتریک هر ماده اندازه گیری ای از میزان گذردهی الکتریکی و یا به سادگی میزان قطبش پذیری آن می باشد. ثابت دی الکتریک هر ماده می تواند به نحوه سنتز، ساختار و ترکیب مواد بستگی داشته باشد [۵۰].

وابستگی ثابت دی الکتریک به فرکانس، به وسیله قطبش بار فضایی پیش بینی می شود. منشا اصلی قطبش بار فضایی ممکن است به تهی جاهای اکسیژن مربوط باشد. همچنین مشاهده شده است که با افزایش فرکانس ثابت دی الکتریک کاهش شدیدی را از خود نشان می دهد. در فرکانس های پایین تر دو قطبی ها از میدان الکتریکی تبعیت کرده و می توانند خود را با تغییرات میدان الکتریکی هم جهت نمایند، اما در فرکانس های بالاتر این اتفاق نمی افتد و ثابت دی الکتریک کاهش می یابد [۵۱]. شکل ۲۱-۴ منحنی ثابت دی الکتریک نمونه بازپخت شده در دمای 700°C را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می گردد با افزایش فرکانس ثابت دی الکتریک کاهش می یابد.



شکل ۴-۲: منحنی ثابت دی الکتریک نمونه بازپخت شده در دمای 700°C (نمونه S_1).

۴-۴ نتیجه گیری

در این تحقیق به مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح، مغناطیسی، اپتیکی و الکتریکی و دی الکتریکی نمونه های اکسید بیسموت کبالت تهیه شده به روش گرما آبی پرداخته شد.

در ابتدا خواص اکسید بیسموت کبالت تهیه شده که در دو دمای 700°C و 800°C بازپخت شده بود مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه طیف های پراش اشعه ایکس نمونه ها نشان داد که هر دو نمونه در فاز مکعبی شکل گرفته اند که شدت قله های پراش مربوط به فازهای ثانویه با افزایش دمای بازپخت به 800°C کمی افزایش یافته اند. هم چنین با توجه به مقادیر بدست آمده از محاسبه اندازه متوسط بلورک ها مشخص گردید که با افزایش دمای بازپخت اندازه متوسط بلورک ها کاهش می یابد. بررسی مورفولوژی دو نمونه نشان داد که به طور کلی نحوه دانه بندی و شکل کلوخه ها و ابعاد دانه ها در نمونه بازپخت شده در دمای 800°C متفاوت از نمونه بازپخت شده در دمای 700°C می باشد. مطالعه خواص نوری نمونه ها نشان داد که افزایش دمای بازپخت باعث کاهش میزان عبور شده است. هم چنین مشخص گردید که گاف نواری نمونه ها با افزایش دمای بازپخت و کاهش اندازه بلورک ها افزایش یافته است که به دلیل اثر محدودیت کوانتومی می باشد. خواص الکتریکی نمونه ی بازپخت شده در دمای 700°C با استفاده از آزمایش اثر هال بررسی شد و نشان داد که نمونه نیم رسانای نوع p است. خواص مغناطیسی نمونه های بازپخت شده در دمای 700°C و 800°C نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که هر دو نمونه بازپخت شده دارای مخلوطی از خاصیت فری مغناطیس و پارامغناطیس هستند. خواص دی الکتریک نمونه ی بازپخت شده در دمای 700°C نیز توسط یک دستگاه LCR متر پیشرفته بررسی شد. مقدار ثابت دی الکتریک این نمونه نشان داد که در در فرکانس های پایین تر دو قطبی ها از میدان الکتریکی تبعیت کرده و می توانند خود را با تغییرات میدان الکتریکی هم جهت نمایند، اما در فرکانس های بالاتر این اتفاق نمی افتد و ثابت دی الکتریک کاهش می یابد.

۴-۵ پیشنهادات

- ۱- سنتز و مشخصه یابی فاز چهارگوشی اکسید بیسموت کبالت و بررسی خواص آن.
- ۲- سنتز لایه های نازک اکسید بیسموت کبالت و تاثیر زمان و دما بر روی خواص فیزیکی آن.
- ۳- تغییر روش سنتز اکسید بیسموت کبالت به روش های فیزیکی (کندوپاش) و شیمیایی دیگر و مشخصه یابی آن.
- ۴- آرایش اکسید بیسموت کبالت با عناصر واسطه و مشخصه یابی آن.

- [1] X.Ming, Q.Hu, F.Hu, F.Du, Y.Wei, & G.Chen, **(2016)**. Potential multiferroic materials of Fe-substituted BiCoO₃: An ab initio study. **Computational Materials Science**, 119, 33-40
- [2] Y.Okimoto, S.Naruse, R. Fukaya, T.Ishikawa, S.Koshihara, Oka, K, & H.Hirori, **(2017)**. Ultrafast Control of the Polarity of BiCoO₃ by Orbital Excitation as Investigated by Femtosecond Spectroscopy. **Physical Review Applied**, 7(6), 064016.
- [3] C. R. Bowen, H. A Kim, P. M. Weaver, & S. Dunn, **(2014)**. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. **Energy & Environmental Science**, 7(1), 25-44.
- [4] J. Wei, C.Zhang, & Z.Xu, **(2012)**. Low-temperature hydrothermal synthesis of BiFeO₃ microcrystals and their visible-light photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, 47(11), 3513-3517.
- [5] A.Kulkarni, F. T. Ciacchi, S.Giddey, C.Munnings, S. P. S.Badwal, J. A. Kimpton, & D.Fini, **(2012)**. Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37(24), 19092-19102.
- [6] M.Johnsson, & P.Lemmens, **(2005)**. Crystallography and chemistry of perovskites. **arXiv preprint cond-mat/0506606**.
- [7] B. Sun, H.Li, L.Wei, & P. Chen, **(2014)**. Visible-light controlled ferroelectricity and magnetoelectric coupling in multiferroic BiCoO₃ nanoribbons. **RSC Advances**, 4(91), 50102-50106.
- [8] T.Ramachandran, N. E.Rajeevan, & P. P. Pradyumnann, **(2013)**. Enhanced thermoelectric properties of BiCoO₃ by nickel substitution. **Materials Sciences and Applications**, 4(12), 816.
- [9] A. A. Belik, S.Iikubo, K. KodamaIgawa, N. Shamoto, S.Niitaka, & Takayama-

E.Muromachi, (2006). Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of BiCoO₃. **Chemistry of materials**, 18(3), 798-803.

[10] Y.Okimoto, S. Naruse, R.Fukaya, T.Ishikawa, S.Koshihara, K.Oka, & H.Hirori, (2017). Ultrafast Control of the Polarity of BiCoO₃ by Orbital Excitation as Investigated by Femtosecond Spectroscopy. **Physical Review Applied**, 7(6), 064016.

[11] R. A. McCurrie, (1994). Ferromagnetic materials structure and properties. **Academic Press**.

[12] W.Eerenstein, N. D. Mathur, & J. F. Scott, (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. **nature**, 442(7104), 759.

[13] S. W.Cheong, & M.Mostovoy, (2007). Multiferroics a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature materials**, 6(1), 13.

[14] T.Kimura, T.Goto, H.Shintani, K.Ishizaka, T. H. Arima, & Y.Tokura, (2003). Magnetic control of ferroelectric polarization. **nature**, 426(6962), 55.

[15] W. H. Meiklejohn, & C. P. Bean, (1956). New magnetic anisotropy. **Physical review**, 102(5), 1413.

[16] L. E. Cross, (1996). Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. **Materials chemistry and physics**, 43(2), 108-115.

[17] H.Diamant, K.Drenck, R. Pepinsky, (1957). Bridge for accurate measurement of ferroelectric hysteresis. **Review of scientific instruments**, 28(1), 30-33.

[18] X.Ming, X.Meng, Q. L. Xu, F.Du, Y. J. Wei, & G.Chen, (2014). Uniaxial pressure induced phase transitions in multiferroic materials BiCoO₃. **RSC Advances**, 4(110), 64601-64607.

[19] وظیفه شناس، محمد. (۲۰۱۳). بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و فروالکتریکی نانوپودرهای

چندفروئی $[\text{BiFeO}_3]_{1-x}[\text{BaTiO}_3]_x$ تولیدشده به روش آلیاژسازی مکانیکی. دومین همایش بین

المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی و ریخته گری ایران.

- [20] B.Sun, H.Li, L.Wei, & P. Chen, (2014). Visible-light controlled ferroelectricity and magnetoelectric coupling in multiferroic BiCoO₃ nanoribbons. **RSC Advances**, 4(91), 50102-50106.
- [21] S.Zhao, T.Liu, L.Yu, W.Zeng, Y.Zhang, B.Ke, & Peng, X. (2017). Low-cost and high-performance electrode materials based on BiCoO₃ microspheres. **Ceramics International**, 43(3), 2956-2961.
- [22] P. Chen, B.Sun, Q.Li, Y.Liu, (2015). Resistive switching of multiferroic BiCoO₃ nanoflowers. **Functional Materials Letters**, 8(01), 1550001.
- [23] T.Ramachandran, N. E. Rajeevan, & P. P. Pradyumnan, (2013). Enhanced thermoelectric properties of BiCoO₃ by nickel substitution. **Materials Sciences and Applications**, 4(12), 816.
- [24] U. M.Rasi, J. A. Chelvane, S.Angappane, P.Magudapathy, S.Amirthapandian, & R. B. Gangineni, (2018). Influence of Thickness on Structural and Magnetic Properties of Co-rich Bi₁₀Co₁₆O₃₈ Sillenite Thin Films. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 31(5), 1623-1629.
- [25] J. A. McLeod, Z. V. Pchelkina, L. D.Finkelstein, E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A.Moewes, & E.Takayama-Muromachi, (2010). Electronic structure of BiMO₃ multiferroics and related oxides. **Physical Review B**, 81(14), 144103.
- [26] S. K. Meher, & G. R. Rao, (2011). Effect of microwave on the nanowire morphology, optical, magnetic, and pseudocapacitance behavior of Co₃O₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, 115(51), 25543-25556.
- [27] J.Ke, J.Liu, H.Sun, H.Zhang, X. DuanLiang, & S.Wang, (2017). Facile assembly of Bi₂O₃/Bi₂S₃/MoS₂ np heterojunction with layered n-Bi₂O₃ and p-MoS₂ for enhanced photocatalytic water oxidation and pollutant degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 200, 47-55.
- [28] W.Shi, S.Song, & H. Zhang, (2013). Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, 42(13), 5714-5743.
- [29] M.Yoshimura, and K.Byrappa, (2008), " Hydrothermal processing of materials: past, present and future ", **Journal of Materials Science**", vol. 43, pp. 2085-2103.

- [30] K. Byrappa, and M.Yoshimura , **(2001),**" Handbook of Hydrothermal Technology, **Noyes Publication, U.S.A.**
- [31] N. Loganathan, H. G.Poulos, & D. P. Stewart, **(2000).** Centrifuge model testing of tunnelling-induced ground and pile deformations. **Geotechnique**, 50(3), 283-294.
- [32] E. N. Kaufmann and Wiley J.& Sons, Inc, **(2003),** " Characterization of Materials ", **Vol.3,2 Edition.**
- [33] J. Rachel. Beane, **(2004),** " Using the Scanning Electron Microscope for Discovery Based Learning in Undergraduate Courses ", **Journal of Geoscience Education**, v. **52**, n. **3**, May, pp. **250-253.**
- [34] D. McMullan, **(1995),** " Scanning Electron Microscopy ", **Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, U.K. Scanning Vol. 17, 3.**
- [35] B. Fultz and J. M. Howe,**(2012.)** Transmission electron microscopy and diffractometry of materials: **Springer Science & Business Media,**
- [36] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, and Y. Xia,**(2002),** "Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium," **Advanced Functional Materials**, vol. 12, p. 219.
- [37] S. Dabbous, T. B. Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk, and S. Belgacem, **(2009),** "Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)," **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 487, pp. 286-292.
- [38] A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, M. A. Mostafa, and A. Hosny,**(2010),** "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films," **Physica B: Condensed Matter**, vol. 405, pp. 3412-3420.
- [39] U. Alver, T. Kılınç , E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, **(2007)** Thin Solid Films. 515 ,pp 3448.
- [40] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, **(2012),** " Modified Scherrer to

Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD ", **Word Journal of Nano Science and Engineering**, **2**,154-160.

[41] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, Aslan, (2007)," Thin Solid Films ", **515**, pp 3448.

[42] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, (2009), **Applied Surface Science**. **255**.

[43] L. H. Zhou, X. C. Wei, Z. J. Ma, B. Mei, (2017), " Anti-friction performance of FeS nanoparticle synthesized by biological method ", **Applied Surface Science** **407** 21–28.

[44] I. Puspitasari, T. P. Gujar, *Matt. Sci. Eng***B140(2007)** 199-202.

[45] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, NewYork, (1981).

[46] N.H.Hong,(2006), **Jornal of Magnetism and Magnetic** , 303,pp 338-343.

[47] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, J. Jaafar, (2017), " Scaninig Electron Microscopy (SEM) and Energy–Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy ", **Membrane Characterization**, pp 161-179.

[48] M. D. A. Pereira-da-Slive, F. A. Ferri, (2017), " Scaninig Electron Microscopy ", **Nano Characterization Technique**, pp 1-35.

[49] edu.nano.ir/paper/295

[50] B.Ishaq, G. Murtaza, S.Sharif, M. A. Khan, N.Akhtar, I. G. Will, & S. M. Ramay, (2016). Investigating the effect of Cd-Mn co-doped nano-sized BiFeO₃ on its physical properties. **Results in Physics**, 6, 675-682.

[51] F.Qian, Z. Jiang, S. Z. Guo, D. M. Jiang, & W. G. Zhang, (2009). Multiferroic properties of Bi_{1–x}Dy_xFeO₃ nanoparticles. **Journal of applied physics**, **106(8)**, 084312.

Abstract

In this thesis, cobalt bismuth oxide BiCoO_3 was first prepared by hydrothermal method and annealed at different temperature. Then structural properties, morphology, optical properties, electrical properties, and magnetic properties as well as dielectric properties of the samples were investigated. X-ray diffraction patterns of the samples confirmed the formation of a cubic bismuth oxide bismuth cobalt phase at the 700°C annealed sample. The FESEM images of the samples showed that change in annealing temperature causes change in the particles shape and size. Examining the optical properties of the samples indicated that their band gap varies within the range of 1.88-1.75 eV. The Hall effect measurements at room temperature showed that the prepared samples are p-type semiconductor. The magnetic hysteresis loops recorded for samples showed a mixture of weak ferromagnetic and paramagnetism behavior. Also, investigation of dielectric properties of the samples showed that the dielectric constant decreases with increasing frequency.

Keywords: cobalt bismuth oxide, Hydrothermal, structural properties, Optical properties, Magnetic properties, dielectric properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineeringz

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

Growth and Charectrazation of BiCoO₃ Ferroelectric

By: Fateme Noroozi

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

February 2019